



Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Universidad del Perú. Decana de América

Facultad de Química e Ingeniería Química

Escuela Profesional de Ingeniería Química

**Estudio experimental del equilibrio líquido - vapor de
una mezcla de Propan-2-OL y Tolueno a 101.32 kPa**

TESIS

Para optar el Título Profesional de Ingeniero Químico

AUTOR

Jesús Jhon ALDANA RIVERA

ASESOR

Gloria Luz CONTRERAS PÉREZ

Lima, Perú

2016



Reconocimiento - No Comercial - Compartir Igual - Sin restricciones adicionales

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Usted puede distribuir, remezclar, retocar, y crear a partir del documento original de modo no comercial, siempre y cuando se dé crédito al autor del documento y se licencien las nuevas creaciones bajo las mismas condiciones. No se permite aplicar términos legales o medidas tecnológicas que restrinjan legalmente a otros a hacer cualquier cosa que permita esta licencia.

Referencia bibliográfica

Aldana, J. (2016). *Estudio experimental del equilibrio líquido - vapor de una mezcla de Propan-2-OL y Tolueno a 101.32 kPa*. [Tesis de pregrado, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Química e Ingeniería Química, Escuela Profesional de Ingeniería Química]. Repositorio institucional Cybertesis UNMSM.



UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS
(Universidad del Perú, DECANA DE AMÉRICA)
FACULTAD DE QUÍMICA E INGENIERÍA QUÍMICA
Central: 6197000 anexo 1208

3.
10(R)

"Año de la Consolidación del Mar de Grau"

ACTA DE TÍTULO POR TESIS

Los suscritos Miembros del Jurado, nombrado por el Sr. Director de la Escuela Académico Profesional de Ingeniería Química, bajo la Presidencia del Dr. JOAQUÍN REINALDO LOMBIRA ECHEVARRÍA (Presidente), el Mg. JULIO JAVIER ARMIJO CARRANZA (Miembro), y la Ing. GLORIA LUZ CONTRERAS PÉREZ (Asesora), después de escuchar la sustentación de la TESIS, titulada: "ESTUDIO EXPERIMENTAL DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE UNA MEZCLA DE PROPAN-2-OL Y TOLUENO A 101.32kPa", rendido por el Bachiller en Ingeniería Química JESÚS JHON ALDANA RIVERA; para optar el TÍTULO PROFESIONAL de INGENIERO QUÍMICO. Acordaron calificarle con la NOTA de:

DIECIOCHO

(LETRAS)

18

(NUMEROS)

Ciudad Universitaria, 17 de febrero de 2016.

Dr. JOAQUÍN REINALDO LOMBIRA ECHEVARRÍA
PRESIDENTE

Mg. JULIO JAVIER ARMIJO CARRANZA
MIEMBRO

Ing. GLORIA LUZ CONTRERAS PÉREZ
ASESORA

Mg. JULIO JAVIER ARMIJO CARRANZA
Director de la Escuela Académico Profesional
de Ingeniería Química



AGRADECIMIENTOS:

Agradezco a Dios en primer lugar, por haberme acompañado a lo largo de mi vida universitaria, por ser mi fortaleza en los momentos de debilidad; y por haberme dado la oportunidad de estudiar esta hermosa carrera.

A mis padres Sixta Rivera Lucas y Avelino Aldana Sandoval por brindarme apoyo en todo momento, por los valores inculcados, y por haberme dado la oportunidad de recibir una excelente educación en el transcurso de mi vida, ambos han sido un excelente ejemplo a seguir.

A mis hermanos Edgar y José Carlos por ser un ejemplo de desarrollo profesional a seguir. A Alfredo, Percy, Inés, Kevin y Kimberly por ser parte importante en mi vida, representar la unión familiar y por motivarme a seguir adelante en los momentos de desesperación.

A mi asesora Ingeniero Gloria Luz Contreras Pérez, por haberme dado la oportunidad de desarrollar esta tesis al lado suyo, por su rectitud como docente, por sus consejos y sobre todo por su ejemplo de disciplina y trabajo profesional, todo ello ha sido una motivación muy grande en mi vida.

Al doctor Ricardo Felipe Lama Ramírez, por su visión crítica de muchos aspectos cotidianos de la vida, y por todo el conocimiento brindado hacia los que hemos sido sus alumnos.

Al matrimonio Balba Gomora, por todo el apoyo profesional y moral brindado.

A mi colega Jorge Enciso por haber sido un excelente compañero de trabajo y amigo. A Patricia Flores, Wilder Rosales, Edgar Lúcar, César Sacca, Flory Izquierdo, Noé Blas y Antony Echevarría, quienes han sido muy buenos

compañeros y amigos, por haberme tenido la paciencia necesaria y por toda la ayuda prestada a lo largo de mi carrera profesional.

A mis profesores, porque todos han aportado con un granito de arena a mi formación, y en especial a mi profesor Fernando Anaya Meléndez, por su paciencia, por sus consejos y más que todo por su amistad.

Son muchas las personas que han formado parte de mi vida profesional a las que agradezco su amistad, consejos, apoyo, ánimo, compañía, y por todas sus bendiciones.

Para todos: Muchas gracias y que Dios los bendiga.

Contenido	Página
Lista de Tablas	v
Lista Figuras	vi
Nomenclatura	viii
1. Resumen	1
2. Introducción	2
3. Historia	4
4. Objetivos	5
5. Principios Teóricos	6
5.1. Equilibrio	6
5.1.1. Regla de las Fases	6
5.1.2. Ley General del Equilibrio.	8
5.1.3. Ley de Raoult	9
5.1.4. Fugacidad y Actividad	10
5.1.4.1. Fugacidad en la Fase Vapor.	10
5.1.4.1.1. Modelo de Peng Robinson	11
5.1.4.1.2. Modelo de Soave Redlich Kwong	12
5.1.4.1.3. Modelo Virial	13
5.1.4.2. Fugacidad en la fase líquida	14
5.1.5. La Energía de Gibbs de Exceso	15

5.1.6. Consistencia Termodinámica	16
5.1.6.1. Prueba de Consistencia Termodinámica de Redlich/Kister	16
5.1.6.2. Prueba de Consistencia Termodinámica de Herington	17
5.1.6.3. Prueba de Consistencia Termodinámica de Wisniak	18
5.1.7. Modelos de Correlación de datos en Equilibrio Líquido Vapor	19
5.1.7.1. Basados en Series de Potencias	20
5.1.7.1.1. Modelo de Redlich/Kister	20
5.1.7.1.2. Modelo de Márgules	20
5.1.7.1.3. Modelo de Van Laar	21
5.1.7.2. Basados en Modelos de Composición Local	22
5.1.7.2.1. Modelo de Wilson	22
5.1.7.2.2. Modelo Non Random Two Liquids	23
5.1.7.2.3. Modelo UNIQUAC	24
5.1.7.3. Reducción de datos en Equilibrio Líquido Vapor	26
6. Detalles Experimentales	28
6.1. Caracterización de los Productos Usados	28
6.1.1. Tolueno	28
6.1.2. Propan-2-ol	28
6.2. Equipos	28
6.2.1. Hervidor Gillespie Modificado	28

6.2.2. Equipos Auxiliares	31
6.2.2.1. Control de la presión.	31
6.2.2.2. Medición de temperatura.	32
6.2.2.3. Sistema de refrigeración	32
6.2.2.4. Regulación de calor	33
6.3. Determinación de la composición	33
6.4. Procedimiento Experimental	34
6.4.1. Acondicionamiento del sistema	34
6.4.2. Metodología para obtención de datos de equilibrio	35
6.4.3. Toma de muestras	35
6.4.4. Análisis de muestras	36
7. Resultados	37
7.1.1. Tablas	37
7.1.2. Figuras	47
8. Discusión de Resultados.	56
8.1. Sobre la calidad de datos experimentales	56
8.1.1. Pureza de productos usados	56
8.1.2. Precisión en la medición de variables de estado:	57
8.1.2.1. Concentraciones	57
8.1.2.2. Presión	57

8.1.2.3. Temperatura	58
8.1.3. Datos de equilibrio líquido vapor: Método experimental.	58
8.2. Sobre los resultados experimentales	59
8.2.1. Consistencia Termodinámica	59
8.2.2. Reducción de datos	60
8.2.3. Determinación del mejor modelo	61
8.3. Comparación respecto de la data publicada	62
9. Conclusiones	64
10. Recomendaciones	65
11. Referencias Bibliográficas	66
12. Apéndice.	70
12.1. Propiedades Fisicoquímicas Generales del Sistema	70
12.2. Corrida experimental	75
12.3. Ejemplo de cálculos	84
12.4. Ecuaciones y Propiedades físicas de los compuestos utilizados	104

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA	Página
Tabla 7.1: Valores Experimentales y de Literatura de las Propiedades Fisicoquímicas	35
Tabla 7.2: Índice de Refracción de la Mezcla Propan-2-ol y Tolueno a 298.15 K	35
Tabla 7.3: Datos Experimentales de Equilibrio Líquido Vapor del Sistema Propan-2-ol - Tolueno a 101.325 kPa	36
Tabla 7.4: Coeficientes de Fugacidad Calculados según Diferentes Modelos para la Fase Vapor	37
Tabla 7.5: Consistencia Termodinámica de Redlich-Kister y Herington	38
Tabla 7.6: Consistencia termodinámica por el método de Wisniak	38
Tabla 7.7: Parámetros de Interacción Binaria Calculados y Diferencias Promedio entre Mediciones Absolutas Experimentales y Calculadas por Diferentes Modelos en la Fase Líquida y Vapor.	39
Tabla 7.8: Sistema Propan-2-ol y Tolueno a 101.325 kPa. Valores del Modelo Virial - Wilson.	41
Tabla 7.9: Estimación del Punto Azeotrópico.	42
Tabla 7.10: Parámetros de Interacción Binaria del modelo de Wilson para la fase líquida asociado al modelo del virial para la fase vapor, utilizando dos métodos estadísticos.	42
Tabla 7.11: Sistema Propan-2-ol y Tolueno a 101.325 kPa. Principio de Máxima Verosimilitud	43
Tabla 7.12: Comparación de Resultados del Punto Azeotrópico (varios autores)	44
Tabla 7.13: Exactitud de medición de las propiedades de estado. (Varios Autores)	44
Tabla 7.14: Estimación de parámetros de Interacción Binaria (Varios Autores)	44
Tabla 12.1: Valores Experimentales de control de la Presión: Segunda Corrida	73
Tabla 12.2: Temperatura de la Celda de Equilibrio: Segunda Corrida	74
Tabla 12.3: Medición de Composiciones en el equilibrio: Segunda Corrida	79

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA	Página
Figura 6.1: Equipo de Guillespie modificado	29
Figura 6.2: Esquema del Sistema de Control de Presión	30
Figura 6.3: Esquema del Sistema de Refrigeración.	31
Figura 7.1: Índice de Refracción de la mezcla Propan-2-ol Tolueno a 298.15 K.	45
Figura 7.2: Residuales de Índice de Refracción del sistema Propan-2-ol Tolueno a 298.15 K	46
Figura 7.3: Residuales de Fracción Molar de Propan-2-ol del sistema Propan-2-ol Tolueno a 298.15 K	46
Figura 7.4: Coeficientes de Actividad Sistema Propan-2-ol Tolueno a 101.325 kPa.	47
Figura 7.5: Test de Consistencia Termodinámica de Redlich-Kister.	48
Figura 7.6: Test de Consistencia Termodinámica de Wisniak.	49
Figura 7.7: Diagrama Temperatura Composición para el Sistema Propan-2-ol Tolueno a 101.325 kPa	50
Figura 7.8: Diagrama Composición para el Sistema Propan-2-ol Tolueno a 101.325 kPa	51
Figura 7.9: Diagrama Temperatura Composición para el sistema propan-2-ol Tolueno a 101.325 kPa (Varios Autores).	52
Figura 7.10: Diagrama Composición para el Sistema Propan-2-ol Tolueno a 101.325 kPa (Varios Autores).	53
Figura 12.1: Propiedades de Exceso del Sistema Propan-2-ol-Tolueno a 298.15K.	68
Figura 12.2: Coeficientes de Actividad de Alcoholes con Tolueno a 101.325 kPa	69
Figura 12.3: Alcoholes con Tolueno a 101.325 kPa, Diagrama Composición.	70
Figura 12.4: Coeficientes de Actividad de Propan-2-ol con hidrocarburos aromáticos a 101.325 kPa	71

Figura 12.5: Diagrama composición en el líquido/vapor de Sistemas Binarios de propan2-ol con tolueno a 101.325 kPa	72
Figura 12.6: Evaluación de los Parámetros de Interacción Binaria para el Modelo Virial-Wilson. Rangos altos	96
Figura 12.7: Evaluación de los Parámetros de Interacción Binaria para el Modelo Virial-Wilson. Rangos altos (Curvas de nivel)	97
Figura 12.8: Evaluación de los Parámetros de Interacción Binaria para el Modelo Virial-Wilson. Rangos intermedios.	98
Figura 12.9: Evaluación de los Parámetros de Interacción Binaria para el Modelo Virial-Wilson. Rangos intermedios (Curvas de nivel)	99
Figura 12.10: Evaluación de los Parámetros de Interacción Binaria para el Modelo Virial-Wilson. Rangos bajos.	100
Figura 12.11: Evaluación de los Parámetros de Interacción Binaria para el Modelo Virial-Wilson. Rangos intermedios (Curvas de nivel)	101

NOMENCLATURA

Letras Latinas:

F	Número de Grados de Libertad. Regla de las Fases
N	Número de especies químicas. Regla de las Fases
G	Energía libre de Gibbs (kJ)
S	Entropía (kJ/K)
H ^E	Entalpía de Exceso (kJ/mol)
G ^E	Energía libre de Gibbs de Exceso (kJ/mol)
S ^E	Entropía de exceso (kJ/mol.K)
V	Volumen molar (cm ³ /mol)
V _c	Volumen molar crítico (cm ³ /mol)
V ^E	Volumen molar de exceso (cm ³ /mol)
P	Presión (kPa)
T	Temperatura (K)
T _c	Temperatura Crítica (K)
T _R	Temperatura reducida.
Z	Factor de compresibilidad
Z _c	Factor de compresibilidad crítico
H ⁰	Entalpía de Vaporización (kJ/mol)
S ⁰	Entropía de Vaporización (kJ/mol.K)

T^0	Temperatura de Vaporización (K)
n	Número de moles (mol)
y_i	Composición de la especie i en la fase vapor
x_i	Composición de la especie i en la fase líquida
p_i^{sat}	Presión de vapor de la especie i (kPa)
f_i	Fugacidad de la especie i (kPa)
\hat{f}_i	Fugacidad de la especie i en el estado de saturación (kPa)
a	Parámetro en las ecuaciones de estado cúbicas ($\text{kJ}\cdot\text{cm}^3/\text{mol}^2$)
b	Parámetro en las ecuaciones de estado cúbicas (cm^3/mol)
R	Constante universal de los gases ($8.314 \text{ kJ/mol}\cdot\text{K}$)
A, B	Parámetro en las ecuaciones de estado cúbicas
B_{11}, B_{22}, B^0, B^1	Parámetros en la ecuación de estado Virial
D	Parámetro de consistencia termodinámica de Redlich Kister
J	Coefficiente de Herington de Consistencia Termodinámica
L_i	Parámetro de Wisniak (K)
W_i	Parámetro de Wisniak (K)
A_{21}, A_{12}	Parámetros de interacción binaria de la Ec. Márgules
A'_{12}, A'_{21}	Parámetros de interacción binaria de la Ec. Van Laar
$\Lambda_{12}, \Lambda_{21}$	Parámetros de la ecuación de Wilson

Letras Griegas:

a_{12}, a_{21}	Parámetros de Interacción Binaria de la Ec. Wilson(kJ/mol)
$G_{21}, G_{12}, \tau_{21}, \tau_{12}$	Parámetros de la ecuación NRTL
α, b_{12}, b_{21}	Parámetros de Interacción Binaria de Ec. NRTL (kJ/mol)
$\phi_1, \theta_1, J_1, q_1, r_1, s_1$	Parámetros de la ecuación UNIQUAC
u_{12}, u_{21}	Parámetros de Interacción Binaria de Ec. UNIQUAC (kJ/mol)
σ	Desviación estándar
$\sigma\gamma$	Función objetivo, definida en la Pag. 79
σy	Diferencias promedio de composiciones en la fase vapor, Definida en la Pag. 79
σT	Diferencias promedio de temperaturas, Definida en la Pag. 79
π	Número de fases
μ_i	Potencial químico de la especie i
$\hat{\phi}_i$	Coeficiente de fugacidad de la especie i en el estado de saturación
α_i	Parámetro en las ecuaciones de estado cúbicas
ω_i	Factor acéntrico de Pitzer de la especie i
k_{ij}	Coeficiente de corrección de idealidad en las ecuaciones de estado.
δ_{12}	Parámetro en la ecuación de estado Virial
γ_i	Coeficiente de actividad de la especie i

1. RESUMEN

Se ha realizado el estudio del equilibrio líquido vapor de la mezcla binaria de propan-2-ol y tolueno a una presión de 101.325 kPa. En este trabajo se han obtenido 12 puntos experimentales termodinámicamente consistentes según las pruebas de consistencia termodinámica de Redlich-Kister, Herington y Wisniak.

La fase vapor se modela con tres ecuaciones cúbicas de estado: Peng Robingson, Soave Redlich Kwong y Virial generalizado, mientras que la fase líquida ha sido modelada por las ecuaciones de Margules, Van Laar, Wilson, NRTL y UNIQUAC.

Con respecto a la reducción de datos, se ha desarrollado una aplicación en MATLAB R2012a para obtener los parámetros de interacción binaria de cada modelo propuesto para la fase líquida mediante la evaluación de un factor de optimización mínimo basado en la sumatoria de las diferencias de los coeficientes de actividad calculados y experimentales.

De acuerdo a los resultados obtenidos el modelo de Wilson de dos parámetros asociado al modelo del Virial en la fase vapor en equilibrio, ajustan mejor el sistema propan-2-ol y tolueno.

El punto azeotrópico experimental fue estimado a 354.4 K y 0.8361 de composición de propan-2-ol.

La metodología desarrollada en el presente trabajo permite mejorar la precisión de la medición de propiedades de estado como la presión, temperatura y composición respecto de la data publicada sobre el mismo sistema a condiciones isobáricas.

Palabras Claves: Equilibrio Líquido Vapor, propan-2-ol, tolueno.

2. INTRODUCCIÓN

La disponibilidad de data para la predicción del equilibrio líquido-vapor para soluciones binarias o multicomponentes es imprescindible para el diseño, operación y optimización de procesos químicos industriales. En el camino de los cálculos, el ingeniero se enfrenta a la problemática de selección de un modelo que represente adecuadamente la mezcla en cuestión, ya que esto garantizará la validez del diseño dentro de ciertos márgenes de tolerancia. En este trabajo se enfatiza la necesidad de obtener data experimental exacta para la selección del modelo termodinámico que represente mejor el comportamiento de un sistema binario conformado por propan-2-ol y tolueno a 101.325 kPa.

El sistema binario de propan-2-ol y tolueno es estudiado debido a la poca data publicada del mencionado sistema y por las diferencias bastante amplias en los datos experimentales presentados y la imprecisión mostrada en la determinación del azeótropo (Chalapatl Rao, 1985 y Ruiquian, 2012).

En los estudios realizados sobre el índice de refracción de mezclas líquidas (Contreras, 2000 y Contreras y Aldana, 2011)¹ se realiza una estimación del índice de refracción de exceso, y se plantea esta propiedad como una medida de la no idealidad de la mezcla; en base a estos resultados se espera que el sistema muestre un comportamiento no ideal en la fase líquida. Otros sistemas binarios análogos alcoholes-aromáticos (figuras 12.1 a 12.5) muestran una desviación de la idealidad expresada a través del coeficiente de actividad.

En el refinado de petróleo para la obtención de combustibles líquidos, las legislaciones a nivel mundial exigen el uso de combustibles más limpios, más concretamente en nuestro país, la norma técnica peruana NTP 321.123 - 2011 establece los criterios de calidad del alcohol anhidro que debe ser adicionado a las gasolinas comerciales (de 84, 90, y 98 octanos) comercializándolos como gasoholes, esto debido a la exigencia de contenido de 7.8% de alcohol anhidro en este tipo de combustibles según el DS 021 – 2007 – EM Art. 7; ello

¹ G. L. Contreras (2000). *Estudio Teórico Experimental de los índices de Refracción de Mezclas Binarias nC5-nC8 Alcanos, Ciclohexano y Etanol con Tolueno*, Fac. de Química e Ing. Química UNMSM, pág 56-59

implica la incorporación de alcoholes en el tradicional procesamiento de hidrocarburos, por lo que el estudio de una mezcla alcohol - aromático como el propan-2-ol – tolueno es considerada representativa para la evaluación de aditivos.

El p-cimeno o 1-metil-4-isopropilbenceno es una sustancia muy utilizada como diluyente de lacas y barnices; Sreedebi y Rao (2008) estudiaron la cinética de alquilación de tolueno y propan-2-ol en presencia de un catalizador de sílice y alúmina para la producción del p-cimeno, obteniendo resultados de conversión bastante elevados que en un futuro podrían convertirse en un proceso rentable. Los simuladores actuales resuelven el problema de los procesos convencionales de separación de hidrocarburos, sin embargo, la presencia de componentes no reportados en multicomponentes nuevos, como el caso mencionado, hace necesario que la Academia perfeccione la metodología de obtención de los datos experimentales de equilibrio líquido vapor a las condiciones de operación que se requiera; los aparatos donde se obtienen estos datos son diversos y muy particulares, el modelo de recirculación total o de Gillespie Modificado utilizado en este trabajo está instalado en el Laboratorio de Operaciones Unitarias de la Facultad de Química e Ingeniería Química (ambiente 130), y es una unidad completa que forma parte de la línea de investigación en termodinámica de fases de nuestra Universidad.

3. HISTORIA

Se ha realizado una revisión bibliográfica de datos de equilibrio líquido vapor del sistema propan-2-ol – tolueno, la data publicada es escasa, y se menciona a continuación:

Ashcroft (1979) estudió el sistema isotérmico a 298.15 K, 308.15 K y 318.15 K con la finalidad de obtener data requerida en la recuperación por extracción líquida de compuestos aromáticos, particularmente benceno, tolueno y xilenos procedentes de reformación catalítica; sus resultados fueron correlacionados con los modelos de Wilson y Non Random Two Liquids.

Chalapatl Rao y col. (1985) estudiaron el sistema isobárico a 760 y 550 mmHg mediante un equipo de Yerázunis modificado y obtuvieron el punto azeotrópico a 0.85 de composición de Propan-2-ol y a 354.48 K, a 760mmHg; y 0.80 de composición de Propan-2-ol y a 346.48 K, a 550mmHg. Sus datos experimentales fueron tratados para obtener los parámetros de interacción binaria según la ecuación de Wilson, Van Laar y Margules.

Ruiqian y col. (2012), estudiaron el sistema a presión atmosférica y superiores en un equipo de Rose modificado. La fase vapor fue considerada como no ideal y modelada con la ecuación de estado de Soave Redlich Kwong. La fase líquida fue correlacionada con las ecuaciones de Wilson, Non Random Two Liquids y UNIQUAC. Los datos fueron previamente validados con el método de consistencia termodinámica de Herington y se presenta el modelo Non Random Two Liquids como el mejor para la fase líquida. El punto azeotrópico fue reportado a 354.22 K y 0.82 de composición molar del alcohol.

De las publicaciones mencionadas se observa que el punto azeotrópico no está definido con precisión ya que los resultados obtenidos por Chalapatl Rao (1985) y Ruiqian (2012) difieren en composición.

4. OBJETIVOS

Objetivo General:

- Determinar datos experimentales de equilibrio líquido vapor para el sistema binario de propan-2-ol y tolueno a 101.325 kPa.

Objetivos Específicos:

- Implementar las pruebas de consistencia termodinámica para el sistema estudiado.
- Establecer un modelo adecuado para la fase líquida y la fase vapor de este sistema.
- Comparar los resultados obtenidos respecto de la data publicada del mismo sistema.
- Determinar la temperatura y composición del punto azeotrópico.

5. PRINCIPIOS TEÓRICOS

5.1 Equilibrio

Se define como equilibrio a la condición estática donde, con el tiempo, las propiedades macroscópicas de un sistema permanecen invariables, lo cual implica un balance de todos los potenciales que podrían generar un cambio.

5.1.1 Regla de Fases

El estado de un fluido homogéneo puro se determina cada vez que se dan valores definidos a dos propiedades termodinámicas intensivas. En contraste, cuando dos fases están en equilibrio, el estado del sistema se establece al especificar solo una propiedad. Por ejemplo, una mezcla de vapor de agua y agua líquida en equilibrio a 101.325 kPa solo pueden coexistir a 373.15 K. Es imposible cambiar la presión sin que la temperatura varíe si se quiere seguir teniendo ambas fases en equilibrio.

Para sistemas de fases múltiples en equilibrio, el número de variables independientes que deben fijarse en forma arbitraria a fin de establecer su estado intensivo se proporciona por la Regla de Fases, propuesta por J. Willard Gibbs que tiene la siguiente forma:

$$F = 2 - \pi + N \quad \text{Ecuación 5.1}$$

Donde π es el número de fases, N es el número de especies químicas y F representa los grados de libertad del sistema.

El estado intensivo de un sistema en equilibrio se establece cuando su temperatura, presión y composiciones de todas las fases se encuentran fijas. Debido a eso, éstas son variables de la regla de fases, pero no todas son independientes. La regla de fases proporciona el número de variables de este conjunto, las cuales deben especificarse de manera arbitraria para fijar todas las demás variables restantes de la regla de las fases, y con ello el estado intensivo del sistema.

Una fase es una región homogénea de la materia. Un gas o una mezcla de gases, un líquido o una solución líquida, un sólido cristalino son ejemplos de fases. Una fase no necesita ser continua; son ejemplos de fases discontinuas un gas disperso como burbujas en un líquido, un

líquido disperso como gotas en el otro líquido con el cual no es miscible, y cristales de un sólido disperso ya sea en un gas o un líquido. En cada caso, una fase dispersa está distribuida en todas las partes de una fase continua. Siempre ocurre un cambio repentino de las propiedades en las fronteras de cada fase. Pueden coexistir varias fases, pero deben estar en equilibrio para aplicar la regla de las fases. Un ejemplo de un sistema de tres fases en equilibrio es una solución salina acuosa que está saturada en su punto de ebullición con un exceso de cristales de sal. Las tres fases son la sal cristalina, la solución acuosa saturada y el vapor generado en el punto de ebullición. Las dos especies químicas son agua y sal. Para este sistema $F=1$.

Las variables de la regla de fases son propiedades intensivas, las cuales son independientes de la extensión del sistema y de las fases individuales. De este modo, la regla de las fases proporciona la misma información tanto para sistemas grandes como para sistemas pequeños y para cantidades diferentes de fases presentes. Además, solo las composiciones de fases individuales, son variables de la regla de fases. Las composiciones totales no son variables de la regla de fases cuando ésta presenta más de una fase.

El número mínimo de los grados de libertad para cualquier sistema es cero. Cuando $F = 0$, el sistema es invariante.

Para el sistema en estudio, se tienen dos componentes (tolueno y propan-2-ol) y dos fases (líquido y vapor) por lo cual los grados de libertad de acuerdo con la ecuación 5.1 es:

$$F = 2 - \pi + N$$

$$F = 2 - 2 + 2$$

$$F = 2$$

Esto quiere decir que se deberá fijar dos variables independientes para que el sistema esté invariante.

5.1.2 Ley General del Equilibrio

Para un sistema cerrado que consta de dos fases en equilibrio, cada fase individual es abierta con respecto a la otra, y es posible producir transferencia de masa entre las mismas. Para cada fase es posible escribir la ecuación:

$$d(nG)^{\alpha} = (nV)^{\alpha}dP - (nS)^{\alpha}dT + \sum_i \mu_i^{\alpha}dn_i^{\alpha} \quad \text{Ecuación 5.2}$$

$$d(nG)^{\beta} = (nV)^{\beta}dP - (nS)^{\beta}dT + \sum_i \mu_i^{\beta}dn_i^{\beta} \quad \text{Ecuación 5.3}$$

Donde:

$$\mu_i = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} \quad \text{Ecuación 5.4}$$

Los superíndices α y β identifican a las fases, para el presente estudio serán las fases líquido y vapor. En este caso la suposición es que el equilibrio implica uniformidad en T y P en todas partes del sistema.

El cambio en la energía libre de Gibbs total para el sistema de dos fases es la suma de dichas ecuaciones. Cuando cada propiedad del sistema total se expresa por una ecuación de la forma:

$$nM = (nM)^{\alpha} + (nM)^{\beta} \quad \text{Ecuación 5.5}$$

La suma es:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \mu_i^{\alpha}dn_i^{\alpha} + \sum_i \mu_i^{\beta}dn_i^{\beta} \quad \text{Ecuación 5.6}$$

Pero:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT \quad \text{Ecuación 5.7}$$

Y al sustituir la ecuación anterior, quedaría de la siguiente manera:

$$0 = \sum_i \mu_i^{\alpha}dn_i^{\alpha} + \sum_i \mu_i^{\beta}dn_i^{\beta} \quad \text{Ecuación 5.8}$$

Los cambios dn_i^α y dn_i^β resultan de la transferencia de masa entre las fases; por lo tanto, la conservación de la masa requiere que:

$$dn_i^\alpha = -dn_i^\beta \quad \text{y} \quad \sum (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dn_i^\alpha = 0$$

Las cantidades dn_i^α son independientes y arbitrarias, así, para que el lado izquierdo de la segunda ecuación sea cero debe cumplirse que el término entre paréntesis también lo sea. Por lo tanto:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad \text{Ecuación 5.9}$$

En estos términos, las fases múltiples con valores iguales de T y P se hallan en equilibrio cuando el potencial químico de cada especie es el mismo en todas las fases.

La aplicación de la última ecuación mostrada requiere el uso de modelos del comportamiento de soluciones, que proporcionen expresiones para G y μ como funciones de la temperatura, composición y presión. Los más simples son las del gas ideal y la solución ideal, que se enunciarán a continuación:

5.1.3 Ley de Raoult

Se hacen suposiciones para las fases vapor como gas ideal y líquida como solución ideal (Smith - Van Ness - Abbott, Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química, Pag. 504, 1996). La primera suposición significa que la ley de Raoult se aplica solo a presiones bajas a moderadas. La segunda implica que se tiene validez aproximada siempre y cuando las especies que constituyen el sistema sean químicamente semejantes. Al igual que el gas ideal es útil como un modelo con el cual se puede comparar el comportamiento del gas real, la solución líquida ideal representa un modelo con el que es posible comparar el comportamiento de una solución real. Con frecuencia el comportamiento de una solución ideal se aproxima por fases líquidas donde las especies moleculares no son muy distintas en tamaño, pero sí de la misma naturaleza química. De este modo, una mezcla de isómeros se ajustan en gran medida con el comportamiento de la solución ideal.

La expresión matemática que revela las dos conjeturas listadas y que, por lo tanto, proporciona una expresión cuantitativa de la ley de Raoult es:

$$y_i P = x_i P_i^{\text{sat}} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad \text{Ecuación 5.10}$$

5.1.4 Fugacidad y Actividad

A partir de la ecuación 5.2, resulta claro que el potencial químico proporciona el criterio fundamental para el equilibrio de fase, sin embargo, presenta características abstractas que no hacen viable su uso directo. La energía de Gibbs, y por tanto el potencial químico se definen con relación a la energía interna y la entropía. La regla de Lewis² se introduce por considerar su aplicabilidad a bajas presiones:

$$\mu_i = \tau_i(T) + RT \ln f_i \quad \text{Ecuación 5.11}$$

Para el caso de mezcla de gases reales en saturación con el líquido, puede ser expresada como:

$$\mu_v = \tau_i(T) + RT \ln \hat{f}_i^v \quad \text{Ecuación 5.12}$$

Para el componente i en el líquido saturado:

$$\mu_l = \tau_i(T) + RT \ln \hat{f}_i^l \quad \text{Ecuación 5.13}$$

Por lo que reemplazando en la ecuación 5.9, se tiene para el caso el equilibrio líquido vapor:

$$\begin{aligned} \mu_i^v &= \mu_i^l \\ \tau_i(T) + RT \ln \hat{f}_i^v &= \tau_i(T) + RT \ln \hat{f}_i^l \\ \hat{f}_i^v &= \hat{f}_i^l \end{aligned} \quad \text{Ecuación 5.14}$$

² J. M. Prausnitz (2000), *Termodinámica Molecular de los Equilibrios de fases*, 3ra Ed.; Editorial Prentice Hall. Pag. 99

5.2.4.1 Fugacidad en la fase vapor

Se define una relación entre la fugacidad, la presión y la composición del componente i en la fase vapor mediante el concepto de coeficiente de fugacidad, cuyo valor numérico nos da una idea de cuan desviado de la idealidad es la mezcla de componentes en esta fase:

$$\hat{\phi}_i = \frac{\hat{f}_i^v}{y_i P} \quad \text{Ecuación 5.15}$$

Existen muchas correlaciones para estimar el valor del coeficiente de fugacidad de la fase vapor. Las más destacables son las derivadas a partir de ecuaciones de estado Peng Robinson, Soave Redlich Kwong y Virial, las cuales serán mencionadas a continuación:

5.1.4.1.1 Ecuación de Peng Robinson

Establece una relación PVT mediante la siguiente expresión (Smith - Van Ness - Abbott, Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química, Pag. 551, 1996):

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V(V + b) + b(V - b)}$$

donde:

$$a_i = 0.45724 \alpha_i \frac{R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}}$$

$$\alpha_i = [1 + m_i(1 - T_r^{0.5})]^2$$

$$m_i = 0.37464 + 1.54226 \omega_i - 0.26992 \omega_i^2$$

$$b_i = 0.0778 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}}$$

Para la estimación de coeficientes de fugacidad para mezclas gaseosas a partir de esta ecuación, se definen reglas de mezcla:

$$a = (1 - k_{ij}) \sum_i \sum_j x_i x_j (a_i a_j)^{0.5}$$

$$b = \sum_i x_i b_i$$

$$A = \frac{aP}{R^2 T^2}$$

$$B = \frac{bP}{RT}$$

Finalmente el coeficiente de actividad se calcula mediante:

$$\ln \hat{\varphi}_k = \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left[\frac{b_k}{b} - \frac{2\sum_i x_i a_{ik}}{a} \right] \ln \left[\frac{Z+(1+\sqrt{2})B}{Z+(1-\sqrt{2})B} \right] + \frac{b_k}{b} (Z-1) - \ln(Z-B) \quad \text{Ecuación 5.16}$$

Donde Z es el valor más prudente de resolver la ecuación:

$$Z^3 + (B-1)Z^2 + (A-3B^2-2B)Z + (B^3+B^2-AB) = 0$$

5.1.4.1.2 Ecuación de Soave Redlich Kwong

Establece una relación PVT mediante la siguiente expresión (Smith - Van Ness - Abbott, Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química, Pag. 551, 1996):

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)}$$

donde:

$$a_i = 0.42747 \alpha_i \frac{R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}}$$

$$\alpha_i = [1 + m_i(1 - T_r^{0.5})]^2$$

$$m_i = 0.48 + 1.574\omega_i - 0.176\omega_i^2$$

$$b_i = 0.08664 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}}$$

Para la estimación de coeficientes de fugacidad para mezclas gaseosas a partir de esta ecuación, las reglas de mezcla son las mismas que para la ecuación de Peng Robinson:

$$a = (1 - k_{ij}) \sum_i \sum_j x_i x_j (a_i a_j)^{0.5}$$

$$b = \sum_i x_i b_i$$

$$A = \frac{aP}{R^2 T^2}$$

$$B = \frac{bP}{RT}$$

Finalmente el coeficiente de actividad se calcula mediante:

$$\ln \hat{\varphi}_k = \frac{A}{B} \left[\frac{B_k}{B} - \frac{2 \sum_i x_i A_{ik}}{A} \right] \ln \left[\frac{Z+B}{Z} \right] + \frac{B_k}{B} (Z - 1) - \ln(Z - B) \quad \text{Ecuación 5.17}$$

Donde Z es el valor más prudente de resolver la ecuación:

$$Z^3 - Z^2 + (A - B^2 - B)Z + AB = 0$$

5.1.4.1.3 Modelo Virial generalizado

La formulación más simple de la ecuación virial proporciona un ejemplo útil para el cálculo de coeficientes de fugacidad, ya que el segundo coeficiente virial para una mezcla es función de la composición y de la temperatura y su valor es determinada mediante la mecánica estadística haciendo que la ecuación viral sea superior a las demás ecuaciones de estado donde es apropiada, esto es, a presiones bajas y moderadas (Prausnitz, Termodinámica Molecular de los Equilibrios de Fases, Pag. 108 - 109, 2000).

El valor del coeficiente de fugacidad para un componente en una mezcla binaria de gases se puede calcular como sigue:

$$\ln \hat{\varphi}_1 = \frac{P}{RT} (B_{11} + y_2^2 \delta_{12}) \quad \text{Ecuación 5.18}$$

$$\ln \hat{\varphi}_2 = \frac{P}{RT} (B_{22} + y_1^2 \delta_{12}) \quad \text{Ecuación 5.19}$$

donde:

$$\delta_{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22}$$

$$B_{ij} = \frac{RT_{c,ij}}{P_{c,ij}} (B^0 + \omega_{ij} B^1)$$

Donde B^0 y B^1 son funciones de la temperatura reducidas:

$$B^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}}$$

$$B^1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}}$$

Y para P_{c12} , T_{c12} y w_{12} se aplican las reglas de mezcla:

$$\omega_{ij} = \frac{\omega_i + \omega_j}{2}$$

$$T_{cij} = (T_{ci} T_{cj})^{0.5} (1 - k_{ij})$$

$$P_{cij} = \frac{Z_{cij} RT_{cij}}{V_{cij}}$$

$$Z_{cij} = \frac{Z_{ci} + Z_{cj}}{2}$$

$$V_{cij} = \left(\frac{V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3}}{2} \right)^3$$

5.1.4.2 Fugacidad en la fase líquida

Para estimar la fugacidad en la fase líquida a bajas presiones se hace uso del coeficiente de actividad, definido como:

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_{i,\text{ideal}}} \quad \text{Ecuación 5.20}$$

Pero la fugacidad ideal del componente i se puede expresar como la fugacidad del componente puro multiplicado por la fracción molar del mismo, según la ley de Lewis/Randall, y expresando la fugacidad del componente puro ideal como la presión de saturación, se tiene:

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i p_i^{\text{sat}}} \quad \text{Ecuación 5.21}$$

y por ende:

$$\gamma_i = \frac{y_i \hat{\phi}_i P_{\text{Total}}}{x_i p_i^{\text{sat}}} \quad \text{Ecuación 5.22}$$

Por lo que el coeficiente de actividad expresa la desviación de la idealidad de la fugacidad en la fase líquida, cuanto más alejados de la unidad estén los coeficientes de actividad, el sistema será menos ideal.

5.1.5 La energía de Gibbs de exceso en el Equilibrio Líquido-Vapor

Basado en los conceptos de propiedades en exceso, la energía libre de Gibbs de exceso en un sistema abierto tiene la siguiente expresión:

$$d\left(\frac{G^E}{RT}\right) = \frac{V^P}{RT} dP - \frac{H^E}{RT^2} dT + \sum_i \ln \gamma_i dx_i \quad \text{Ecuación 5.23}$$

Esta ecuación es bastante ilustrativa para observar la dependencia de la variación de la energía libre de Gibbs de exceso con la temperatura, presión y composición. De esta ecuación pueden derivarse dos ecuaciones de interés en nuestro estudio:

1. Al integrar la ecuación 2 a presión y temperatura constante se tiene la siguiente expresión:

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad \text{Ecuación 5.24}$$

2. Al derivar la ecuación 5.23 con respecto a la temperatura a presión y composición constante, se tiene la siguiente expresión:

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{G^E}{RT} \right)}{\partial T} \right]_{P,x} = \frac{-H^E}{RT^2} \quad \text{Ecuación 5.25}$$

5.1.6 Consistencia Termodinámica

Para el set de datos ya sea isotérmico o isobárico, es necesario verificar la calidad de los puntos x, y obtenidos experimentalmente, aplicando la ecuación de Gibbs-Duhem e integrándola a partir de la ecuación 5.23 de la siguiente manera:

$$\int_0^1 \ln \frac{y_1}{y_2} dx = \int_{T_2^0}^{T_1^0} \frac{H^E}{RT^2} dT - \int_{P_2^0}^{P_1^0} \frac{V^E}{RT} dP \quad \text{Ecuación 5.26}$$

Para sistemas isobáricos:

$$\int_0^1 \ln \frac{y_1}{y_2} dx = \int_{T_2^0}^{T_1^0} \frac{H^E}{RT^2} dT \quad \text{Ecuación 5.27}$$

La integral del primer miembro representa la suma algebraica de las áreas positiva y negativa que se crean a partir de la representación de $\ln (y_1/y_2)$ frente a la fracción molar del componente 1 en la fase líquida. La segunda integral es el efecto térmico en función de la temperatura y composición.

5.1.6.1 Prueba de Consistencia de las áreas de Redlich-Kister

Para sistemas isotérmicos la dependencia del volumen de exceso con respecto a la presión representa una cantidad muy pequeña que la prueba de consistencia termodinámica se restringe a lo siguiente (Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection, DECHEMA Chemistry Data Series, Vol. I, Part1, Section 2.3):

$$D = 100 \left| \frac{|A +| - |A -|}{|A +| + |A -|} \right|$$

Para sistemas isobáricos, se procede de la misma manera, pero debido a que este método no toma en cuenta la entalpía de mezcla, los valores de consistencia se califican de la siguiente manera :

Así:

- $0 < D < 10$ Los datos son considerados consistentes, muy buenos.
- $D > 10$ Los datos son considerados regulares y/o no consistentes.

Sin embargo, para datos a presión constante no es suficiente que cumplan las condiciones arriba mencionadas para concluir la consistencia o no de los resultados obtenidos, por lo que se hace necesario evaluar con algún otro método .

5.1.6.2 Prueba de consistencia de Herington (1951):

En la ecuación 5. 27, se observa que para casos de equilibrio líquido vapor isobárico, la entalpía de exceso no siempre es despreciable. Sería ideal determinar el valor de la segunda integral si existieran datos, el problema surge cuando no se cuenta con estos datos o los disponibles no son confiables. Para esos casos, Herington estudió la forma de las curvas de entalpía de exceso en función de la temperatura y la composición y propuso una aproximación de dicha integral que se requiere evaluar, además de la expresión definida anteriormente como D, otros parámetros, como se muestra a continuación:

$$J = 150 \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\min}}$$

Donde T_{\max} es la mayor temperatura del punto de burbuja y T_{\min} la mínima. De acuerdo con el criterio de Herington, las condiciones de calidad de los datos de equilibrio líquido vapor son:

- $D < 10$ para la consistencia termodinámica
- $D > 10$ para la no consistencia.

Donde el valor de D para este caso está dado por:

$$D^{\text{Herington}} = |D^{\text{Redlich-Kister}} - J|$$

5.1.6.3 Prueba de consistencia termodinámica de Wisniak (1994)

Aunque la mayoría de pruebas de consistencia termodinámica están basadas en la ecuación de Gibbs-Duhem, es posible desarrollar un test basándose en la relación entre la energía libre de Gibbs de exceso de una mezcla y su punto de ebullición. Este método podría ser usado en forma de prueba de áreas o en forma de punto a punto, que le daría cierta ventaja al experimentador y permite su extensión a sistemas multicomponentes. A continuación se resumen de manera breve la reducción de este test:

La energía libre de Gibbs de exceso está representada por la ecuación 5.24:

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \gamma_i$$

Considerando la fase vapor como gas ideal, el coeficiente de actividad estaría dado por la siguiente expresión:

$$\gamma_i = \frac{y_i P_{\text{Total}}}{x_i P_i^{\text{sat}}}$$

Por otro lado, si el calor de vaporización de cada uno de los componentes es considerado constante en el rango de puntos de ebullición y que el volumen molar del líquido es despreciable en comparación al volumen molar del vapor, se puede aplicar la ecuación de Clausius-Clapeyron para estimar el cociente $P_{\text{total}}/P^{\text{sat}}$ mediante la ecuación:

$$\ln \frac{P_{\text{Total}}}{P_i^{\text{sat}}} = \frac{\Delta H_i^0 (T_i^0 - T)}{RT_i^0 T} = \frac{\Delta S_i^0 (T_i^0 - T)}{RT}$$

Sustituyendo en la ecuación 8.24, se obtiene la siguiente expresión:

$$G^E = \sum_i x_i \Delta S_i^0 (T_i^0 - T) + RT \sum_i x_i \ln \left(\frac{y_i}{x_i} \right)$$

Definiendo:

$$\Delta s = \sum_i x_i \Delta S_i^0$$

$$w = \sum_i x_i \ln \left(\frac{y_i}{x_i} \right)$$

Se puede expresar la temperatura del punto de burbuja de la siguiente manera:

$$L_i = \sum_i \frac{T_i^0 x_i \Delta S_i^0}{\Delta s} - T = \frac{G^E}{\Delta s} - \frac{RTw}{\Delta s} = W_i \quad \text{Ecuación 5.28}$$

Esta ecuación debe ser satisfecha por cada uno de los puntos experimentales obtenidos, es decir, L_i debe ser igual a W_i , o expresado en razones, la razón L_i/W_i debe ser igual a 1. Esta igualdad no se cumpliría por los errores experimentales o la exactitud de las mediciones, y por las consideraciones realizadas para llegar a la ecuación 5.28.

Se define también un parámetro de consistencia D similar a la prueba de Redlich-Kister y Herington:

$$D = 100 \left| \frac{L - W}{L + W} \right|$$

Los valores de D hasta 10 pueden ser considerados consistentemente buenos, y para valores por debajo de 5 son catalogados como datos consistentes de alta calidad.

5.1.7 Modelos de correlación de datos de Equilibrio Líquido Vapor

En la actualidad, muchas ecuaciones correlacionan la dependencia de los coeficientes de actividad con la temperatura y composición (Se fija independencia con respecto a la presión ya que en soluciones líquidas los cambios de presión no tienen un efecto significativo sobre los valores de la mayoría de sus propiedades).

Estrictamente, los coeficientes de actividad se calculan a partir de la energía libre de Gibbs de exceso de un set de datos isotérmicos o isobáricos, sin embargo, en la práctica el proceso es

inverso, la función de exceso se evalúa conociendo los coeficientes de actividad. Para el caso de soluciones binarias:

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2 \quad \text{Ecuación 5.29}$$

En la literatura se pueden distinguir dos métodos distintos para el planteamiento de modelos de correlación:

- Basados en desarrollo de series de potencias.
- Basados en modelos de composición local.

5.1.7.1 Basados en Series de Potencias

En los sistemas binarios G^E/RT puede ser representada como una serie de potencias en x_1 :

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = a + bx_1 + cx_1^2 + \dots \quad \text{Ecuación 5.30}$$

5.1.7.1.1 Modelo de Redlich/Kister

Puesto que $x_2 = 1 - x_1$, la fracción mol x_1 es la única variable independiente, una serie de potencias equivalente a la ecuación anterior es conocida con la expansión de Redlich/Kister (1952):

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2 + \dots \quad \text{Ecuación 5.31}$$

En la práctica, se pueden utilizar diversos truncamientos de esta serie, generándose en cada caso expresiones específicas para los valores del coeficiente de actividad. Sin embargo, muchas veces se le llama ecuación de Redlich/Kister de tres parámetros cuando la expresión es truncada en el tercer parámetro (Smith - Van Ness - Abbott, Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química, Pag 441).

5.1.7.1.2 Modelo de Margules

Cuando la serie de Redlich Kister se trunca en el segundo parámetro, la ecuación recibe el nombre de Ecuación de Margules (Smith - Van Ness - Abbott, Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química, Pag 442):

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = A_{21} x_1 + A_{12} x_2 \quad \text{Ecuación 5.32}$$

Al derivar G^E/RT con respecto a x_1 , se puede obtener la expresión para el coeficiente de actividad:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1] \quad \text{Ecuación 5.33}$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2] \quad \text{Ecuación 5.34}$$

Para las condiciones límite de dilución infinita, se convierten en:

$$\ln \gamma_1^\infty = A_{12} \quad (x_1 = 0)$$

$$\ln \gamma_2^\infty = A_{21} \quad (x_2 = 0)$$

5.1.7.1.3 Modelo de Van Laar

En 1913, Van Laar observó que el recíproco de G^E/RT mantiene una relación lineal con respecto a la fracción molar x_1 (Smith - Van Ness - Abbott, Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química, Pag 443):

$$\frac{x_1 x_2 RT}{G^E} = A' + B'(x_1 - x_2) \quad \text{Ecuación 5.35}$$

Donde G^E/RT podría estar representado de la siguiente manera:

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = \frac{A'_{21} A'_{12}}{A'_{12} x_1 + A'_{21} x_2} \quad \text{Ecuación 5.36}$$

donde:

$$\ln \gamma_1 = A'_{12} \left(1 + \frac{A'_{12} x_1}{A'_{21} x_2} \right)^{-2} \quad \text{Ecuación 5.37}$$

$$\ln \gamma_2 = A'_{21} \left(1 + \frac{A'_{21} x_2}{A'_{12} x_1} \right)^{-2} \quad \text{Ecuación 5.38}$$

Los modelos basados en series de potencias cuentan con escaso fundamento teórico y no incorporan dependencia con la temperatura para los parámetros, aunque es posible suplirla según van surgiendo nuevos datos.

5.1.7.2 Modelos de Composición Local

En la segunda mitad del siglo pasado se destinaron esfuerzos para obtener modelos que representen el comportamiento de la fase líquida a partir de conceptos moleculares. En el trabajo de Wilson (1964) se plantea una de las expresiones más utilizadas. Posteriormente Renon y Prausnitz (1968) proponen el modelo Non Random Two Liquids inspirado en la forma propuesta por Wilson pero con la bondad de poder predecir inmiscibilidad en las fases líquidas. Más adelante, Abram y Prausnitz (1975) proponen el modelo Universal Quasi Chemical, donde se introduce, aparte de la contribución que representa a las interacciones energéticas del modelo de Wilson, una serie de elementos que tratan de considerar los efectos de tamaño y forma de las moléculas. Estos modelos tienen como común denominador el considerar que la correcta representación del comportamiento macroscópico es consecuencia de una representación adecuada de los fenómenos a nivel molecular.

En comparación a los modelos basados en serie de potencias, los modelos de composición local ofrecen la ventaja de poder aplicarse a sistemas multicomponentes requiriendo parámetros de la mezcla binaria.

5.1.7.2.1 Modelo de Wilson

G.M. Wilson introduce en 1964 el concepto de composición local y propone un modelo para los coeficientes de actividad que toma en cuenta las composiciones y las variaciones con la temperatura, para una mezcla binaria (Prausnitz, Termodinámica Molecular de los Equilibrios de Fases, Pag. 208, 2000):

$$\frac{G^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + x_2 \Lambda_{12}) - x_2 \ln(x_2 + x_1 \Lambda_{21}) \quad \text{Ecuación 5.39}$$

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + x_2 \Lambda_{12}) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + x_1 \Lambda_{21}} \right) \quad \text{Ecuación 5.40}$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + x_1 \Lambda_{21}) - x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + x_1 \Lambda_{21}} \right) \quad \text{Ecuación 5.41}$$

donde:

$$\Lambda_{12} = \frac{v_2}{v_1} \exp \left(\frac{-a_{12}}{RT} \right) \quad \text{Ecuación 5.42}$$

$$\Lambda_{21} = \frac{v_1}{v_2} \exp \left(\frac{-a_{21}}{RT} \right) \quad \text{Ecuación 5.43}$$

Respecto de los modelos basados en series de potencias, el modelo de Wilson toma en cuenta la influencia de la temperatura en los parámetros ajustables de interacción binaria. La principal desventaja es la incapacidad de ajustar datos de compuestos con solubilidad limitada.

5.1.7.2.2 Modelo NRTL de Renon y Prausnitz

El modelo de dos líquidos no al azar propuesto por Renon y Prausnitz (1968) también está basado en el concepto de composición local, y se extiende su aplicación a mezclas parcialmente miscibles, que lo hace más ventajoso con respecto a la ecuación de Wilson, sin embargo, contiene 3 parámetros ajustables, lo que significa una mayor complejidad en la solución numérica (Prausnitz, Termodinámica Molecular de los Equilibrios de Fases, Pag. 210, 2000).

Para mezclas binarias, el modelo es:

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = \frac{G_{21} \tau_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{G_{12} \tau_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \quad \text{Ecuación 5.44}$$

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{G_{12} \tau_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \quad \text{Ecuación 5.45}$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{G_{21} \tau_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \quad \text{Ecuación 5.46}$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha \tau_{12}) \quad \text{Ecuación 5.47}$$

$$G_{21} = \exp(-\alpha \tau_{21}) \quad \text{Ecuación 5.48}$$

$$\tau_{12} = \frac{b_{12}}{RT} \quad \text{Ecuación 5.49}$$

$$\tau_{21} = \frac{b_{21}}{RT} \quad \text{Ecuación 5.50}$$

Donde los parámetros ajustables son b_{12} , b_{21} y α .

5.1.7.2.3 Modelo Universal Quasi Chemical

Desarrollado por Abraham y Prausnitz (1975), la ecuación UNIQUAC considera que la energía libre de Gibbs de exceso de una solución está formada de dos partes aditivas (Prausnitz, Termodinámica Molecular de los Equilibrios de Fases, Pag. 211, 2000):

$$g = g^C + g^R$$

Un término combinatorio g^C que toma en cuenta las propiedades de la sustancia pura como el tamaño molecular y las diferencias de forma, y un término residual g^R que toma en cuenta las interacciones moleculares incorporando parámetros binarios para cada par de moléculas. Para un sistema binario:

$$g^C = x_1 \ln \frac{\phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\phi_2}{x_2} + 5 \left(q_1 x_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi_1} + q_2 x_2 \ln \frac{\theta_2}{\phi_2} \right) \quad \text{Ecuación 5.51}$$

$$g^R = -q_1 x_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) - q_2 x_2 \ln(\theta_1 \tau_{12} + \theta_2) \quad \text{Ecuación 5.52}$$

$$\phi_1 = \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \quad \text{Ecuación 5.53}$$

$$\phi_2 = \frac{x_2 r_2}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \quad \text{Ecuación 5.54}$$

$$\theta_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \quad \text{Ecuación 5.55}$$

$$\theta_2 = \frac{x_2 q_2}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \quad \text{Ecuación 5.56}$$

Lo valores r_1 y r_2 se refieren al volumen molecular relativo y q_1 y q_2 representan un área de superficie molecular relativa de las especies puras. La influencia de la temperatura sobre g entra a través de los parámetros de interacción τ_{ij} de la ecuación 5.51 y 5.52, que dependen de la temperatura:

$$\tau_{12} = \exp\left(\frac{-u_{12}}{RT}\right) \quad \text{Ecuación 5.57}$$

$$\tau_{21} = \exp\left(\frac{-u_{21}}{RT}\right) \quad \text{Ecuación 5.58}$$

Por lo tanto los parámetros ajustables son u_{12} y u_{21} .

Los coeficientes de actividad de acuerdo al modelo UNIQUAC tienen las siguientes expresiones:

$$\ln\gamma_1 = \ln\gamma_1^C + \ln\gamma_1^R \quad \text{Ecuación 5.59}$$

$$\ln\gamma_2 = \ln\gamma_2^C + \ln\gamma_2^R \quad \text{Ecuación 5.60}$$

$$\ln\gamma_1^C = 1 + J_1 + \ln J_1 - 5q_1 \left(1 - \frac{J_1}{L_1} + \ln \frac{J_1}{L_1}\right) \quad \text{Ecuación 5.61}$$

$$\ln\gamma_2^C = 1 + J_2 + \ln J_2 - 5q_2 \left(1 - \frac{J_2}{L_2} + \ln \frac{J_2}{L_2}\right) \quad \text{Ecuación 5.62}$$

$$\ln\gamma_1^R = q_1 \left(1 - \ln s_1 - \frac{\theta_1}{s_1} - \theta_2 \frac{\tau_{12}}{s_2}\right) \quad \text{Ecuación 5.63}$$

$$\ln\gamma_2^R = q_2 \left(1 - \ln s_2 - \frac{\theta_1 \tau_{21}}{s_1} - \frac{\theta_2}{s_2}\right) \quad \text{Ecuación 5.64}$$

donde:

$$J_1 = \frac{r_1}{r_1 x_1 + r_2 x_2}$$

$$J_2 = \frac{r_2}{r_1 x_1 + r_2 x_2}$$

$$L_1 = \frac{q_1}{q_1 x_1 + q_2 x_2}$$

$$L_2 = \frac{q_2}{q_1 x_1 + q_2 x_2}$$

$$s_1 = \theta_1 + \theta_2 \tau_{21}$$

$$s_2 = \theta_1 \tau_{12} + \theta_2$$

5.2 Reducción de datos para el sistema Propan-2-ol y tolueno

Debido a la complejidad y no linealidad de las ecuaciones que implican el cálculo de los parámetros de interacción binaria para los modelos de Wilson, Non Random Two Liquids y Universal Quasi Chemistry a partir de los datos de P, T, x e y es necesario utilizar métodos numéricos adecuados para su estimación.

La literatura ofrece varios métodos para desarrollar estos cálculos, usualmente la mayoría persigue la minimización de diferencias entre datos experimentales y calculados representados matemáticamente en una función objetivo. La forma de esta función objetivo es diferente de acuerdo a cada trabajo y de acuerdo a los objetivos específicos, algunos de ellos pueden ser los siguientes:

Autor	Función Objetivo
Y. V. Chalapatl-Rao, R. Basu (1985)	$\sum \left \frac{Y_1^{\text{exp}} - Y_1^{\text{calc}}}{N} \right $
Riquian C., Lei M, Chunjian Xu (2012)	$\sum_{k=1}^n \sum_{n=1}^2 \left(\frac{\gamma_1^{\text{exp}} - \gamma_1^{\text{calc}}}{\gamma_1^{\text{exp}}} \right)^2$
S. J. Ashcroft, A. D. Clayton, R. B. Shearn (1979)	$\sum \left(\frac{P_{\text{sist}}^{\text{exp}} - P_{\text{sist}}^{\text{calc}}}{P_{\text{sist}}^{\text{exp}}} \right)^2$

Se evalúa esta función objetivo como función de los parámetros ajustables según el modelo termodinámico utilizado.

Muchas veces, dependiendo de la función objetivo, existe la posibilidad de obtener varios mínimos locales, por ende es necesario barrer grandes intervalos con la finalidad de encontrar el mínimo global de la función objetivo.

6. DETALLES EXPERIMENTALES

6.1 Caracterización de los productos químicos usados:

El tolueno y el propan-2-ol usados en el presente trabajo son de alta pureza, a continuación se detallan cada uno de ellos:

6.1.1 Tolueno

Se utilizó un tolueno de grado absoluto ABSOLV Toluene (M Tedia Company) con una pureza de 99.9%, con menos de 0.005% de trazas de agua.

6.1.2 Propan-2-ol

El reactivo usado es de grado HPLC Isopropyl Alcohol Analytical Reagent (Mallinckrodt AR R.) con una pureza de 99.9% y con menos de 0.005% de trazas de agua.

Ambos reactivos fueron purificados al tratarlos con tamiz molecular Molecular Sieve 0.5nm (Merck KGaA) en un intervalo de 7 días con la finalidad de eliminar trazas de agua que pudieran modificar las propiedades de la sustancia pura antes de ser caracterizada para evaluar su calidad.

Los puntos de ebullición normal de las sustancias puras fueron medidos en el equipo de Guillespie modificado que se describirá con mayor detalle en el siguiente párrafo. Los índices de refracción fueron medidos con cinco cifras decimales mostrando alta reproducibilidad en todas las mezclas preparadas. Las densidades fueron determinadas con el método del picnómetro según la norma ASTM D1280, previamente calibrado con agua tridestilada de un volumen nominal de 10 mL. En la última parte del apéndice 12.3 (Pag. 98 y 99) se muestra el detalle y los valores de las mediciones de densidad de los productos puros con el método de picnómetro.

6.2 Equipos

6.2.1 Hervidor Gillespie Modificado

Se realizaron algunas modificaciones en el equipo con la finalidad de adaptarlo a las condiciones de operación del sistema, a saber, adicionar un condensador a los dos existentes, hermetizar las conexiones del manifold de control de presión. A continuación se describe el equipo:

- A) Termopozo: el termopozo está ubicado en el seno de la celda de equilibrio para obtener de manera instantánea la lectura de temperatura.
- B) Celda de equilibrio: Es la parte donde tienen contacto directo el líquido y el vapor, rodean al termopozo.
- C) Celda de ebullición: En esta celda el líquido es ingresado por la válvula inferior y calentado hasta la ebullición.
- D) Receptor de líquido: esta pequeña celda consta de una válvula para extraer muestra y un visor para el flujo de líquido.
- E) Receptor de Vapor: Esta celda consta de una válvula para extraer muestra y un visor para el flujo de vapor condensado de retorno a la celda de ebullición.
- F) Condensador: se utilizó un condensador de bolas, de vidrio, con la finalidad de asegurar el condensado total y evitar pérdidas por evaporación.
- G) Válvulas: el Equipo cuenta con tres válvulas de vidrio pírex esmerilados, sellados con silicona de alto vacío para evitar fugas.

El equipo es de vidrio pírex. La celda de ebullición posee un sistema de inyección de calor mediante una resistencia eléctrica externa e interna controlada cada uno por separado mediante un váriac. El sistema cuenta con 5cm de espesor de aislamiento de fibra de vidrio. Se muestra una imagen del equipo en la figura 6.1

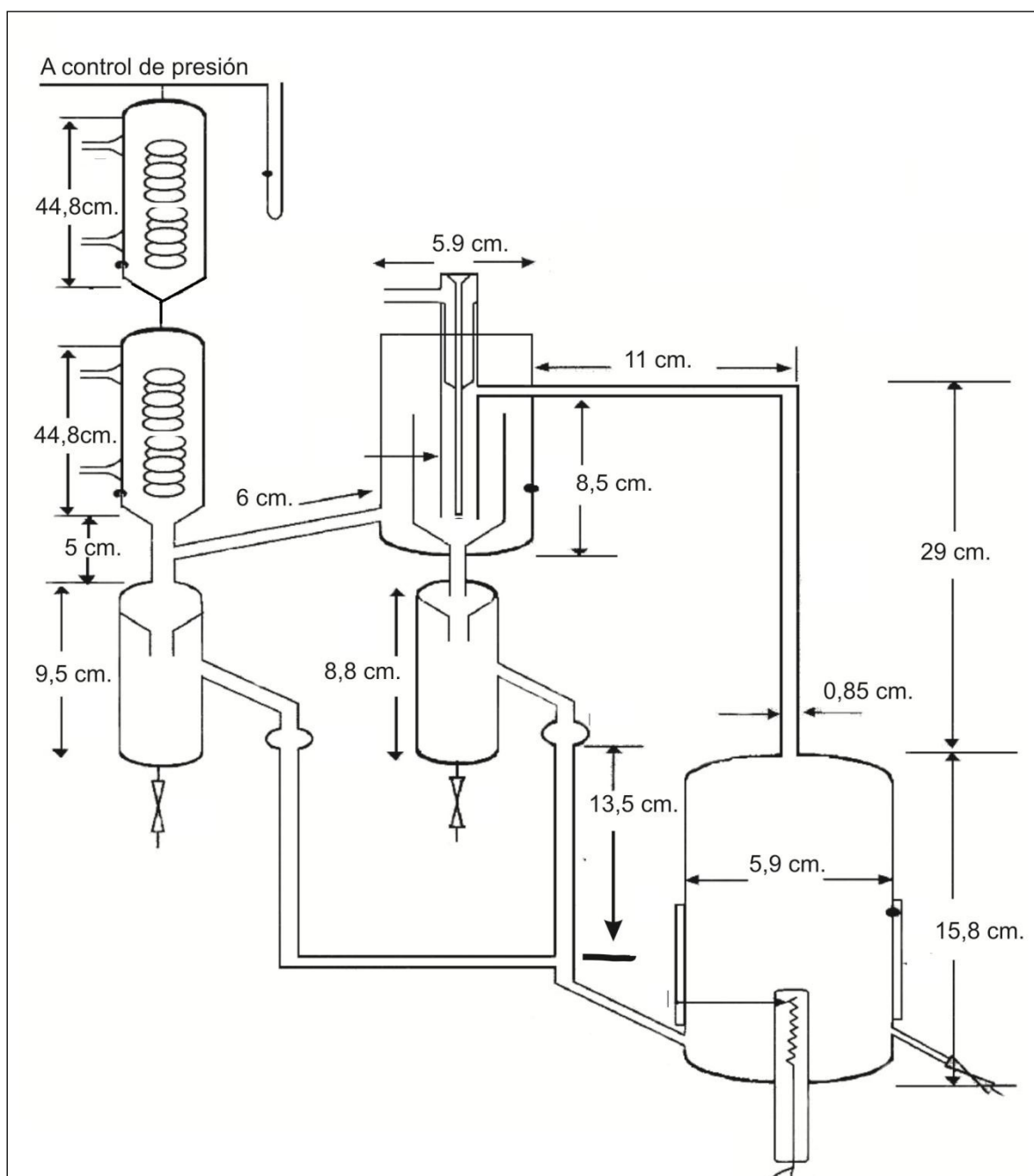


Figura 6.1: Unidad Básica Guillespie modificado.

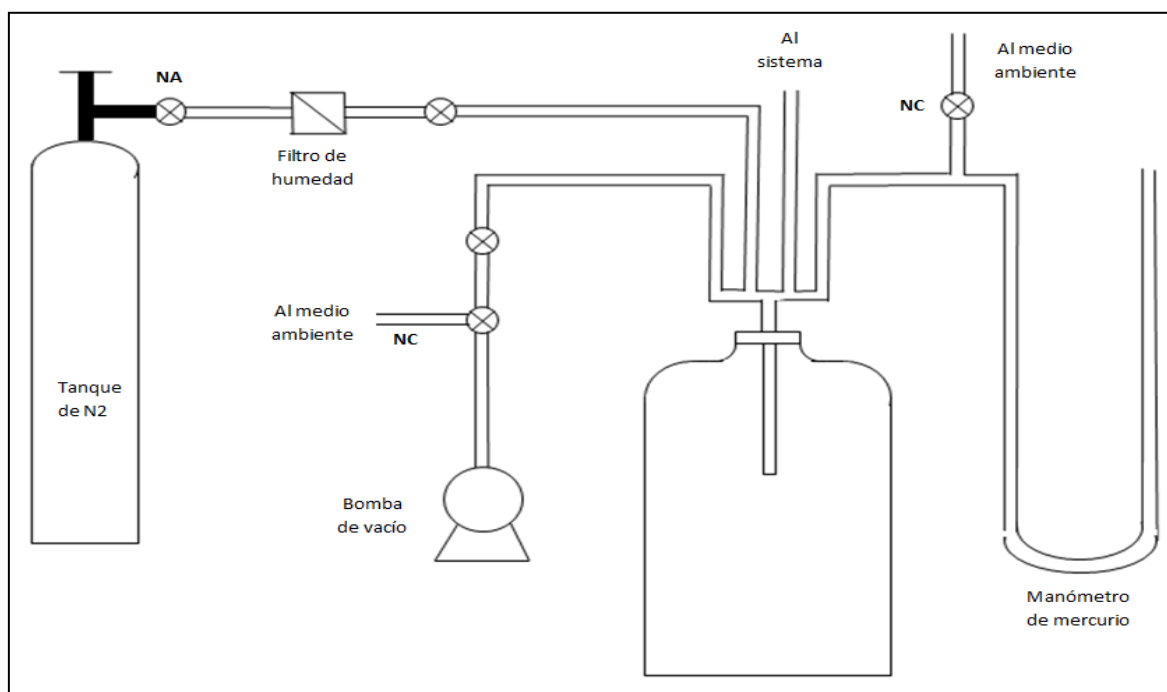


Figura 6.2: Esquema del sistema de control de presión. Fuente: Elaboración propia

6.2.2 Equipos Auxiliares

6.2.2.1 Control de la Presión

La presión atmosférica se mide en un barómetro de mercurio de pozo móvil calibrado en SENAMHI, posee un termómetro incorporado, la precisión es de 0.05 mmHg y la exactitud está en el orden de ± 0.1 mmHg.

El sistema cuenta con una conexión hacia un balón de nitrógeno puro cuya presión de suministro puede ser regulada con una válvula de estrangulamiento a 775 mmHg de salida; y a una bomba mecánica de vacío de hasta 0.004 mmHg abs de capacidad de vacío.

La lectura de la presión interna del aparato se realiza en un manómetro de vidrio con mercurio que tiene una rama conectada al destilador Gillespie y la otra rama abierta a la atmósfera. La diferencia de presiones se determina con un catetómetro de 0.05 mm de lectura mínima.

Un diagrama esquemático del control de la presión total del sistema, que considera un sistema de trampa de líquido, una línea de suministro de nitrógeno y una bomba de vacío es mostrado en la figura 6.2.

6.2.2.2 Medición de Temperatura

El análisis de muestras y de las propiedades físico químicas de los reactivos se realiza a 273.15 K para este caso, se utiliza un termómetro calibrado según la ASTM E 72-92, cuya exactitud fue de $\pm 0.04^{\circ}\text{F}$ (0.022 K).

Dentro de la celda de equilibrio está instalada un juego de cinco termocuplas en serie, la magnificación de la señal permite una precisión de ± 0.01 K en la lectura de la temperatura de equilibrio, adicionalmente el sistema cuenta con termocuplas cobre-constantan en la pared del condensador, en la pared externa de la celda de ebullición, y de la celda de equilibrio y en la pared del manómetro de mercurio con una precisión de 0.1 K. La adquisición de la data de temperatura se realiza en tiempo real mediante una tarjeta de adquisición de datos National Instrument NI3450 y el respectivo software.

6.2.2.3 Sistema de Refrigeración

Para reyectar el calor en los condensadores, se utiliza un equipo de refrigeración (figura 6.3). El fluido de trabajo del sistema de refrigeración es R-134a, mientras que el fluido que circula por los condensadores es una mezcla de agua y etilen glicol al 25% V/V. La temperatura en el condensador del equipo de equilibrio se mantiene a 268 K y 273 K (-5°C y 0°C).

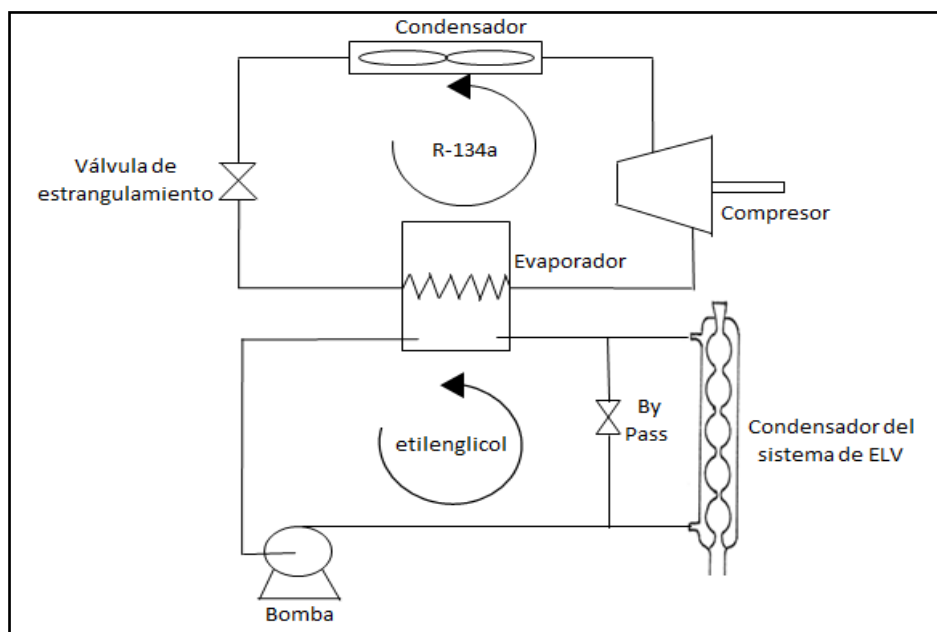


Figura 6.3: Esquema del sistema de refrigeración. Fuente: Elaboración propia

6.2.2.4 Regulación del Calor

Se utilizaron dos tipos de resistencias, una interna ubicada en el interior del balón y otra externa en la pared externa de la celda de ebullición, la primera puede ser controlada manualmente mediante un variac cubriendo el rango de 0-400W de potencia, mientras que la segunda puede ser controlada desde 0-250W de potencia. Un rectificador de corriente suministra corriente continua a las dos resistencias.

6.3 Determinación experimental de composiciones

Equipo Utilizado

Balanza Analítica AinsWorth de ± 0.0001 g de precisión y ± 0.0003 g de exactitud.

refractómetro Baush&Lomb, lámpara de sodio, prisma de calibración n_D 1.46600 de ± 0.00003 de exactitud, con un control de temperatura con baño de ± 0.025 K de precisión.

Procedimiento:

Previamente se elaboró una curva de calibración índices de refracción en función de la fracción molar del Propan-2-ol. Preparándose 12 soluciones de composiciones diferentes y su índice de refracción fue determinado de acuerdo al procedimiento desarrollado por Contreras (2000).

6.4 Procedimiento Experimental

Pruebas de validación

El aparato Gillespie modificado fue diseñado para medir datos de equilibrio líquido vapor. Contreras (2000) realizó pruebas de determinación de temperaturas de ebullición de productos de alta pureza, tales como n-Pentano, n-Hexano, n-Heptano, Ciclohexano, Tolueno, y obtuvo resultados muy buenos con respecto a los valores de la literatura. Después del estudio, concluyó que la presión puede ser controlada con ± 0.05 mmHg de precisión, 0.14 mmHg de exactitud y la temperatura de equilibrio con 0.01 K de exactitud.

De la misma manera, en el presente trabajo se realizaron pruebas de determinación de temperatura de ebullición normal de los productos de trabajo, cuyos valores de índice de refracción y densidad realizados previamente certificaron a los mismos como productos de alta pureza.

6.4.1 Acondicionamiento del sistema

Antes de poner en servicio el sistema, se untó silicona a las válvulas del sistema y las uniones esmeriladas, y se procedió a evacuar todo el aire del sistema, llegando al vacío y manteniéndose a 0.3 mmHg(abs.) por 8 horas con la finalidad de que las uniones sellen y todo rastro de líquido extraño sea arrastrado por evaporación.

Preparación de Muestras:

Para obtener datos de equilibrio en todo el rango de concentraciones se ingresó primero el compuesto más volátil para la obtención de su respectivo punto de ebullición, luego se añadió pequeñas cantidades del compuesto más pesado (Tolueno) para obtener concentraciones

aproximadas en la celda de ebullición a 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.6; 0.7; 0.8; 0.9 y 0.95 de fracción molar con respecto al Propan-2-ol, como el volumen molar del vapor es mucho mayor al volumen molar del líquido, se espera que la composición de la muestra ingresada al hervidor esté muy cercana a la del líquido de muestra debido a que se necesita una pequeña masa de vapor para que ocupe todo el volumen del sistema.

6.4.2 Metodología de Obtención del Equilibrio

Los restos de muestras en las celdas de líquido y vapor son drenados. Se verifica que haya muestra cargada en la celda de ebullición antes de iniciar el experimento, se ingresa una cantidad determinada de componente pesado para obtener una concentración aproximada previamente establecida. En caso de que el nivel no sea observable, se ingresa una solución preparada a la fracción molar establecida para esa corrida; este paso es importante ya que el nivel de carga en la celda de ebullición garantiza que la resistencia interna está totalmente sumergida antes de empezar a inyectar calor al sistema.

La operación se inicia con una presión ligeramente menor a la presión atmosférica. Luego de la inyección de calor controlado, se llegó a la estabilidad luego de 4 a 5 horas, se procedió a controlar la presión con una desviación de ± 0.1 mmHg. La respuesta de la temperatura fue casi inmediata, cuyos valores fluctuaban con ± 0.02 K. Para el caso de determinación de temperaturas de ebullición normal del propan-2-ol y tolueno, la experiencia finalizó en este punto.

6.4.3 Toma de muestra

Debido a que la presión atmosférica local generalmente está a menos de 101.32 kPa, el sistema está ligeramente presionado al controlar la presión al valor requerido, debido a ello, se puede tomar la muestra sin modificación previa de la presión. La toma de muestra del líquido y el vapor fueron realizadas luego de tener condiciones completamente estacionarias (presión y temperatura controladas) en tomamuestras de vidrio con tapa esmerilada de 1mL de capacidad.

Los tomamuestras cerrados fueron previamente enfriados en un vaso con hielo para evitar la evaporación durante la toma de muestra.

6.4.4 Análisis de muestras

Un baño recirculante de agua a $298.15\text{ K} \pm 0.02\text{ K}$ controla la temperatura de medición de los índices de refracción de las muestras de líquido y del vapor tomadas del hervidor.

Antes de cada medición se calibra el refractómetro con el prisma de calibración de 1.46600, este se limpia con acetona Q.P. y se seca con papel tissue y una corriente de nitrógeno.

El contenido del tomamuestra es tomado con una jeringa hipodérmica de vidrio e inmediatamente inyectada al refractómetro para su medición. Se tomaron 5 lecturas del índice de refracción en un intervalo de 1 minuto.

7. RESULTADOS

7.1 TABLAS

Tabla 7.1: Valores Experimentales y de Literatura de las Propiedades Fisicoquímicas.

Propiedad	Tolueno		Propan-2-ol	
	Experimental	Literatura*	Experimental	Literatura**
Densidad a 298.15 K (g/cm^3)	0.8620	0.8623	0.7810	0.78095
Temperatura normal de ebullición (K)	383.78	383.775	355.37	355.4
Índice de refracción a 298.15 K	1.49413	1.49414	1.37496	1.3749

* Selected Values of Physical and Thermodynamic properties of hydrocarbons and related compounds. (Rossini 1952)

** Physical Properties of Chemical Substances. (Dreisbach 1974).

Tabla 7.2: Índice de Refracción de la Mezcla Propan-2-ol y Tolueno a 298.15 K.

Fracción molar de Propan-2-ol, x_1	Índice de Refracción medido	Índice de Refracción calculado	Residuales de índice de refracción ($\times 10^5$)
0.0000	1.49413	1.49413	0.5
0.1028	1.48439	1.48449	-9.5
0.2055	1.47439	1.47429	9.8
0.2992	1.46459	1.46466	-6.9
0.4008	1.45386	1.45385	1.1
0.5057	1.44218	1.44217	0.9
0.5067	1.44196	1.44206	-9.6
0.6029	1.43070	1.43070	0.4
0.6899	1.41976	1.41976	0.0
0.8021	1.40463	1.40459	3.7
0.8446	1.39845	1.39851	-6.2
0.9068	1.38929	1.38932	-2.9
1.0000	1.37496	1.37496	-0.5

Tabla 7.3: Datos Experimentales de Equilibrio Líquido Vapor del Sistema Propan-2-ol - Tolueno a 101.325 kPa.

Corrida	Presión (kPa)		Temperatura (K)		Fracción molar de propan-2-ol en el líquido (x_1)		Fracción molar de propan-2-ol en el vapor (y_1)	
	Promedio	Desv. Estándar	Promedio	Desv. Estándar	Promedio	Desv. Estándar	Promedio	Desv. Estándar
1	101.325	0.009	383.78	0.011	0.0000	-	0.0000	-
2	101.325	0.010	366.65	0.018	0.1177	0.0003	0.4519	0.0002
3	101.325	0.007	358.80	0.010	0.3054	0.0002	0.6124	0.0002
4	101.325	0.009	357.41	0.012	0.3870	0.0003	0.6465	0.0002
5	101.325	0.006	356.49	0.009	0.4645	0.0003	0.6765	0.0003
6	101.325	0.005	355.55	0.010	0.5759	0.0003	0.7109	0.0003
7	101.325	0.004	354.79	0.007	0.6868	0.0002	0.7571	0.0002
8	101.325	0.004	354.48	0.009	0.7978	0.0005	0.8103	0.0003
9	101.325	0.006	354.40	0.008	0.8374	0.0001	0.8364	0.0000
10	101.325	0.008	354.57	0.009	0.8945	0.0002	0.8825	0.0001
11	101.325	0.005	354.72	0.011	0.9293	0.0001	0.9150	0.0002
12	101.325	0.006	354.72	0.010	0.9303	0.0001	0.9143	0.0001
13	101.325	0.009	354.87	0.010	0.9494	0.0002	0.9331	0.0001
14	101.325	0.008	355.35	0.009	1.0000	-	1.0000	-
Promedio		0.007		0.010		0.0002		0.0002
Máximo		0.010		0.018		0.0005		0.0003

Tabla 7.4: Coeficientes de Fugacidad Calculados según Diferentes Modelos para la Fase Vapor

Corrida	Fracción molar de propan-2-ol en el vapor	Soave Redlich Kwong		Peng Robingson		Virial	
		φ_1	φ_2	φ_1	φ_2	φ_1	φ_2
1	0.0000	0.9844	0.9685	0.9928	0.9778	0.9817	0.9619
2	0.4519	0.9795	0.9650	0.9770	0.9643	0.9755	0.9562
3	0.6124	0.9778	0.9633	0.9753	0.9626	0.9727	0.9535
4	0.6465	0.9775	0.9630	0.9753	0.9626	0.9721	0.9531
5	0.6765	0.9773	0.9628	0.9754	0.9627	0.9718	0.9529
6	0.7109	0.9771	0.9626	0.9757	0.9630	0.9714	0.9527
7	0.7571	0.9769	0.9625	0.9765	0.9636	0.9710	0.9526
8	0.8103	0.9768	0.9626	0.9776	0.9647	0.9708	0.9529
9	0.8364	0.9768	0.9626	0.9783	0.9653	0.9707	0.9530
10	0.8825	0.9768	0.9628	0.9797	0.9665	0.9707	0.9535
11	0.9150	0.9769	0.9629	0.9808	0.9674	0.9707	0.9538
12	0.9143	0.9769	0.9629	0.9808	0.9674	0.9707	0.9538
13	0.9331	0.9769	0.9630	0.9814	0.9680	0.9708	0.9540
14	1.0000	0.9770	0.9634	0.9838	0.9701	0.9709	0.9548

Tabla 7.5: Consistencia Termodinámica de Redlich-Kister y Herington

Modelo de la fase vapor	Parámetro de Consistencia	
	Redlich - Kister	Herington
Gas Ideal	12.05	0.38
Peng Robinson	9.91	2.52
Soave Redlich Kwong	9.65	2.78
Virial	8.95	3.49

Tabla 7.6: Consistencia termodinámica por el método de Wisniak

Corrida	Fracción molar de propan-2-ol en el líquido, x_1	L/W	Parámetro de consistencia (D)
1	0.0000	-	-
2	0.1177	0.9447	2.84
3	0.3054	0.9407	3.05
4	0.3870	0.9395	3.11
5	0.4645	0.9386	3.16
6	0.5759	0.9375	3.22
7	0.6868	0.9359	3.31
8	0.7978	0.9326	3.48
9	0.8374	0.9308	3.58
10	0.8946	0.9244	3.92
11	0.9293	0.9181	4.26
12	0.9303	0.9167	4.34
13	0.9494	0.9075	4.84
14	1.0000	-	-

Tabla 7.7: Parámetros de Interacción Binaria Calculados y Diferencias Promedio entre Mediciones Absolutas Experimentales y Calculadas por Diferentes Modelos en la Fase Líquida y Vapor.

Margules									
Modelo fase vapor	A ₁₂ *		A ₂₁ *		Factor de Optimización σy		σy	σT	
Ideal	1.43	±0.076	1.26	±0.042	0.1023		0.0102	0.4	
Virial	1.31	±0.061	1.21	±0.036	0.0904		0.0074	0.73	
PR	1.33	±0.064	1.23	±0.037	0.0922		0.008	0.68	
SRK	1.34	±0.063	1.22	±0.036	0.0911		0.0098	0.56	
Van Laar									
Modelo de fase vapor	A' ₁₂ *		A' ₂₁ *		Factor de Optimización σy		σy	σT	
Ideal	1.45	±0.077	1.26	±0.042	0.1018		0.0100	0.41	
Virial	1.31	±0.061	1.21	±0.036	0.0905		0.0075	0.72	
PR	1.34	±0.064	1.23	±0.037	0.0919		0.0079	0.68	
SRK	1.34	±0.064	1.22	±0.037	0.0919		0.0098	0.55	
Wilson									
Modelo de fase vapor	a ₁₂ (kJ/mol)*		a ₂₁ (kJ/mol)*		Factor de Optimización σy		σy	σT	
Ideal	4592	±215	688	±20	0.0905		0.0077	0.41	
Virial	3788	±161	847	±23	0.0822		0.0061	0.71	
PR	4016	±174	787	±22	0.0836		0.0062	0.65	
SRK	3989	±170	785	±21	0.0823		0.0083	0.52	
Non Random Two Liquids									
Modelo de fase vapor	b ₁₂ (kJ/mol)*		b ₂₁ (kJ/mol)*		α		Factor de Optimización σy	σy	σT
Ideal	2447	±118	1804	±55	0.41	±.013	0.0933	0.0116	0.15
Virial	2253	±98	1611	±44	0.25	±.007	0.0841	0.0088	0.5
PR	2350	±104	1597	±45	0.31	±.009	0.0856	0.0091	0.4
SRK	2996	±132	1653	±46	0.3	±.008	0.0851	0.0106	0.28

UNIQUAC							
Modelo de fase vapor	u_{12} (kJ/mol)*		u_{21} (kJ/mol)*		Factor de Optimización $\sigma\gamma$	σy	σT
Ideal	-1509	±78	6252	±204	0.0996	0.0103	0.28
Virial	-1560	±71	6170	±176	0.0872	0.0068	0.74
PR	-1557	±72	6289	±183	0.0888	0.0072	0.68
SRK	-1568	±71	6296	±181	0.0879	0.0093	0.54

* Valores de parámetros son reportados con incertidumbre cuantificada al 95% de confianza. Las incertidumbres máximas asumidas para la temperatura y para la fracción molar en la fase vapor son de 0.5K y 0.02 respectivamente.

$$\sigma\gamma = \sum |\gamma_1^{exp} - \gamma_1^{cal}|/N + \sum |\gamma_2^{exp} - \gamma_2^{cal}|/N, \quad \sigma y = \sum |y_1^{exp} - y_1^{cal}|/N, \quad \sigma T = \sum |T^{exp} - T^{cal}|/N$$

Tabla 7.8: Sistema Propan-2-ol y Tolueno a 101.325 kPa. Valores del Modelo Virial - Wilson

Corrida	Fracción molar, x_1	γ_1^{exp}	γ_1^{cal}	$ \gamma_1^{exp} - \gamma_1^{cal} $	γ_2^{exp}	γ_1^{cal}	$ \gamma_2^{exp} - \gamma_2^{cal} $	γ_1^{exp}	γ_1^{cal}	$ \gamma_1^{exp} - \gamma_1^{cal} $	T^{exp}	T^{cal}	$ T^{exp} - T^{cal} $
2	0.1177	2.430	2.716	0.286	0.992	1.0233	0.031	0.4519	0.4692	0.0173	366.65	364.66	1.99
3	0.3054	1.706	1.793	0.087	1.147	1.1469	0.000	0.6124	0.6229	0.0106	358.80	357.97	0.83
4	0.3870	1.501	1.564	0.063	1.241	1.2342	0.007	0.6465	0.6561	0.0097	357.41	356.73	0.68
5	0.4645	1.356	1.402	0.046	1.340	1.3395	0.001	0.6765	0.6831	0.0067	356.49	355.89	0.6
6	0.5759	1.193	1.235	0.042	1.561	1.5388	0.022	0.7109	0.7202	0.0094	355.55	355.00	0.55
7	0.6868	1.097	1.123	0.026	1.822	1.8130	0.009	0.7571	0.7617	0.0046	354.79	354.37	0.42
8	0.7978	1.024	1.050	0.027	2.228	2.1993	0.029	0.8103	0.8159	0.0056	354.48	354.01	0.47
9	0.8374	1.010	1.033	0.023	2.397	2.3747	0.023	0.8364	0.8402	0.0039	354.40	353.96	0.44
10	0.8946	0.991	1.014	0.023	2.644	2.6743	0.030	0.8825	0.8831	0.0006	354.57	354.01	0.56
11	0.9293	0.983	1.006	0.023	2.835	2.8883	0.053	0.9150	0.9149	0.0000	354.72	354.13	0.59
12	0.9303	0.981	1.006	0.025	2.897	2.8949	0.002	0.9143	0.9161	0.0019	354.72	354.14	0.58
13	0.9494	0.975	1.003	0.028	3.107	3.0255	0.081	0.9331	0.936085	0.0030	354.87	354.24	0.63
Promedio				0.058			0.024			0.0061			0.71
Máximo				0.286			0.081			0.0173			1.99

Tabla 7.9: Estimación del Punto Azeotrópico

Propiedad	Experimental	Modelo Virial-Wilson
Concentración ,(x_1 , y_1)	0.84	0.85
Temperatura (K)	354.40	353.96

Tabla 7.10: Parámetros de Interacción Binaria del modelo de Wilson para la fase líquida asociado al modelo del virial para la fase vapor, utilizando dos métodos estadísticos.

Método	a_{12}^* (kJ/mol)	a_{21}^* (kJ/mol)	σT	σy
Máxima Verosimilitud	3574±134	877±123	0.75	0.0068
Minimización del factor de optimización (Desarrollado en este trabajo)	3788±161	847±23	0.71	0.0061

$\sigma T = \sum |T^{exp} - T^{cal}|/N$, $\sigma y = \sum |y_1^{exp} - y_1^{cal}|/N$, *Valores de parámetros son reportados con incertidumbre cuantificada al 95% de confianza

Tabla 7.11: Sistema Propan-2-ol y Tolueno a 101.325 kPa. Principio de Máxima Verosimilitud ³ (Modelo de Wilson de dos parámetros)

Corrida	P^{exp}	P^{cal}	$ P^{exp} - P^{cal} $	T^{exp}	T^{cal}	$ T^{exp} - T^{cal} $	x_1^{exp}	x_1^{cal}	$ x_1^{exp} - x_1^{cal} $	y_1^{cal}	y_1^{cal}	$ y_1^{exp} - y_1^{cal} $
1	101.325	101.356	0.031	366.65	366.54	0.11	0.1177	0.1167	0.0010	0.4519	0.4675	0.0156
2	101.325	101.281	0.044	358.80	359.55	0.75	0.3054	0.3052	0.0002	0.6124	0.6212	0.0088
3	101.325	101.314	0.011	357.41	358.28	0.87	0.3870	0.3869	0.0001	0.6465	0.6545	0.0080
4	101.325	101.354	0.029	356.49	357.41	0.92	0.4645	0.4644	0.0001	0.6765	0.6817	0.0052
5	101.325	101.257	0.068	355.55	356.44	0.89	0.5759	0.5758	0.0001	0.7109	0.7197	0.0088
6	101.325	101.31	0.015	354.79	355.78	0.99	0.6868	0.6867	0.0001	0.7571	0.7625	0.0054
7	101.325	101.374	0.049	354.48	355.38	0.9	0.7978	0.7976	0.0002	0.8103	0.8179	0.0076
8	101.325	101.216	0.109	354.40	355.28	0.88	0.8374	0.8372	0.0002	0.8364	0.8428	0.0064
9	101.325	101.356	0.031	354.57	355.35	0.78	0.8945	0.8944	0.0001	0.8825	0.8860	0.0035
10	101.325	101.346	0.021	354.72	355.45	0.73	0.9293	0.9292	0.0001	0.9150	0.9175	0.0025
11	101.325	101.254	0.071	354.72	355.43	0.71	0.9303	0.9301	0.0002	0.9143	0.9185	0.0042
12	101.325	101.325	0.000	354.87	355.54	0.67	0.9494	0.9492	0.0002	0.9331	0.9381	0.0050
Promedio			0.040			0.77			0.0002			0.0068
Máximo			0.109			0.99			0.0010			0.0156

³ Fuente: G. L. Contreras Pérez, 2012. Proyecto de Tesis de Maestría en Ing. Química. Unidad de Post Grado, Facultad de Química e Ingeniería Química, UNMSM. Programa de cálculo de libre disposición para este trabajo.

Tabla 7.12: Comparación de Resultados del Punto Azeotrópico (varios autores)

Autor	T (K)	x_1, y_1
Este trabajo	354.40	0.84
Chalapatl Rao	354.48	0.85
Riquian	354.20	0.82

Tabla 7.13: Exactitud de medición de las propiedades de estado. (Varios Autores)

	Equipo utilizado	Presión (kPa)	Temperatura (K)	Composición
Este trabajo	Guillespie modificado	0.019	0.01	0.0003
Chalapatl	Yerázunis Modificado		0.01	0.002
Riquian	Rose modificado	0.051	0.1	0.001

Tabla 7.14: Estimación de Parámetros de Interacción Binaria (Varios Autores).

Autor	a_{12}	a_{21}	σT	$\sigma \gamma$	σy	σy^*
Este trabajo	3788	847	0.71	0.082	0.0061	-
Chalapatl	3390	1085	0.80	0.136	0.009	0.013
Riquian	3943	835	0.6	0.070	0.007	0.042

$$\sigma \gamma = \sum |y_1^{exp} - y_1^{cal}| / N + \sum |y_2^{exp} - y_2^{cal}| / N,$$

$$\sigma y = \sum |y_1^{exp} - y_1^{cal}| / N,$$

$$\sigma T = \sum |T^{exp} - T^{cal}| / N$$

*Datos reportados en las respectivas publicaciones

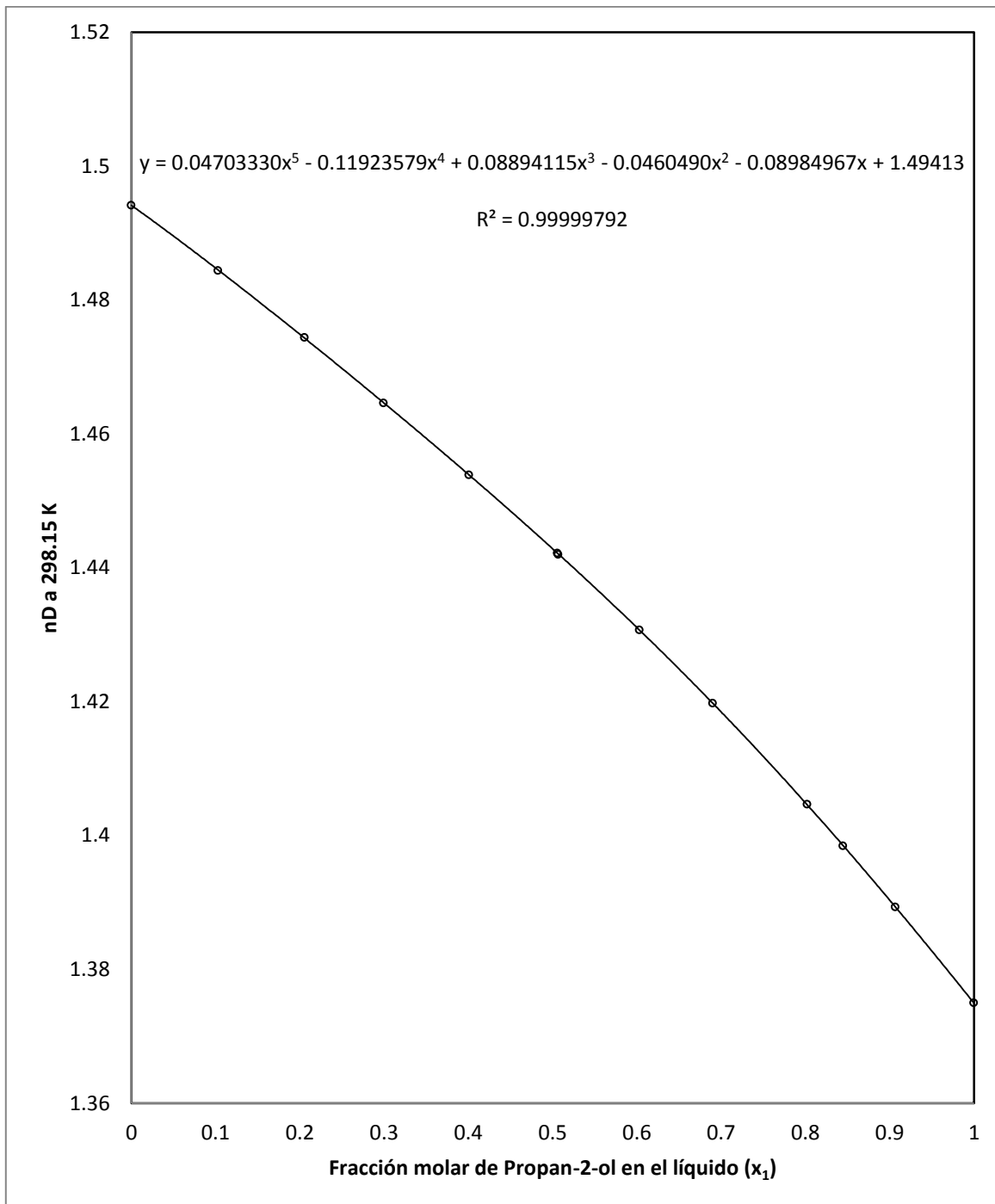
7.2 FIGURAS

Figura 7.1: Índice de Refracción de la Mezcla Propan-2-ol Tolueno a 298.15 K.

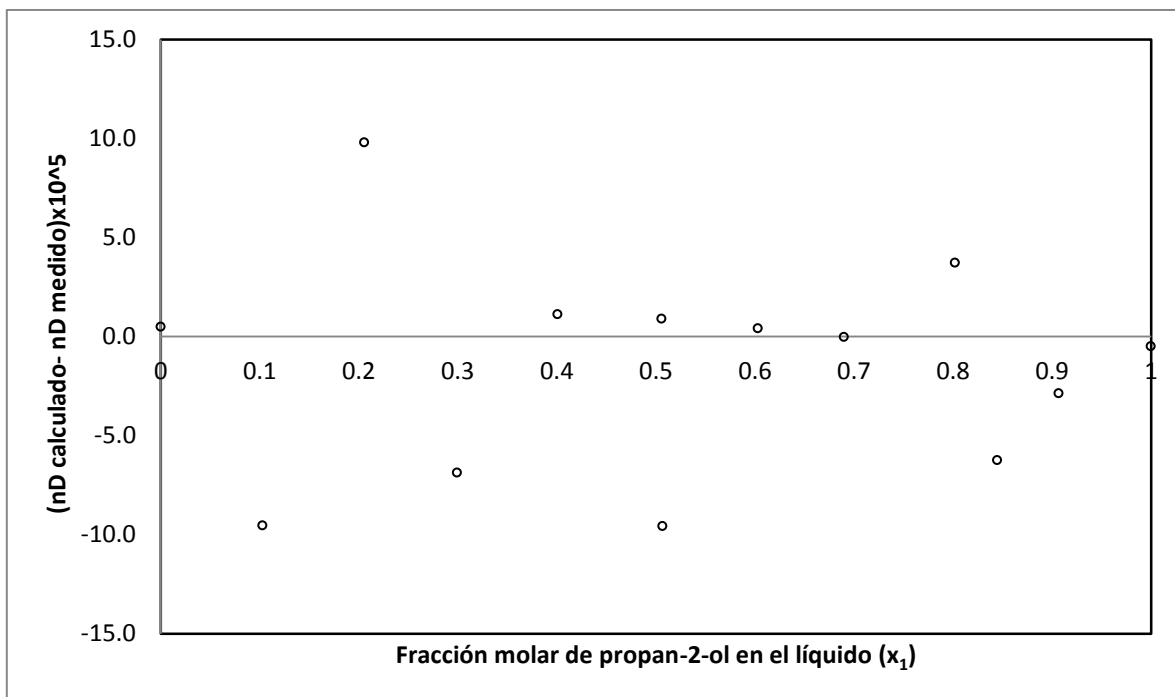


Figura 7.2: Residuales de Índice de Refracción del Sistema Propan-2-ol Tolueno a 298.15K

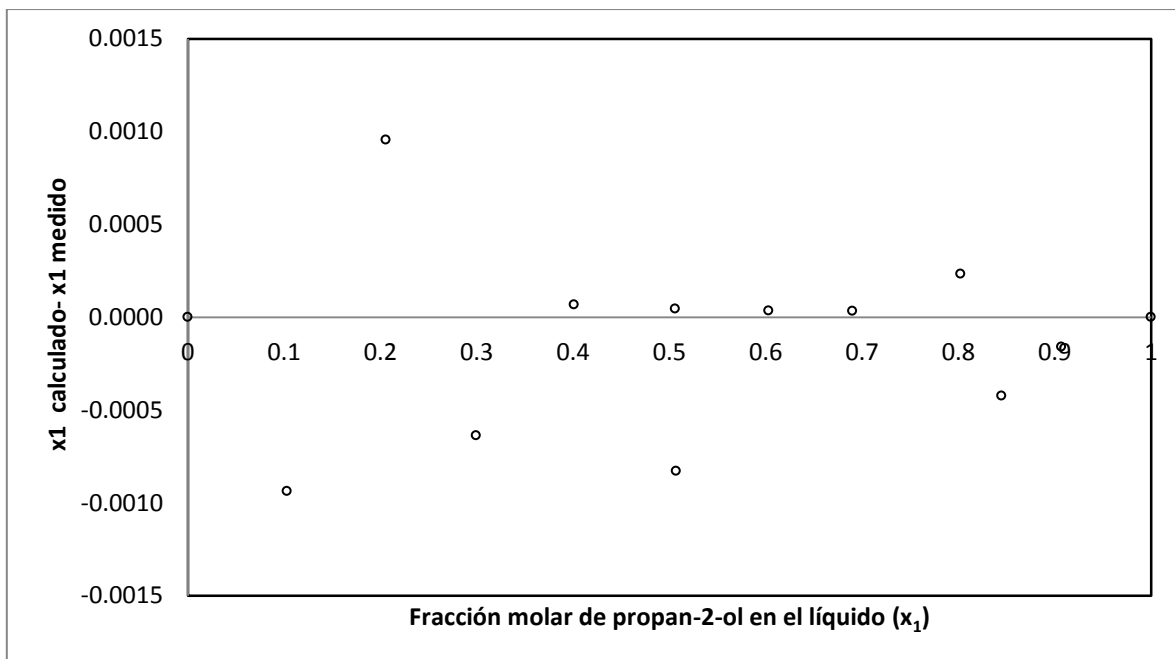


Figura 7.3: Residuales de Fracción Molar de Propan-2-ol del Sistema Propan-2-ol Tolueno a 298.15 K

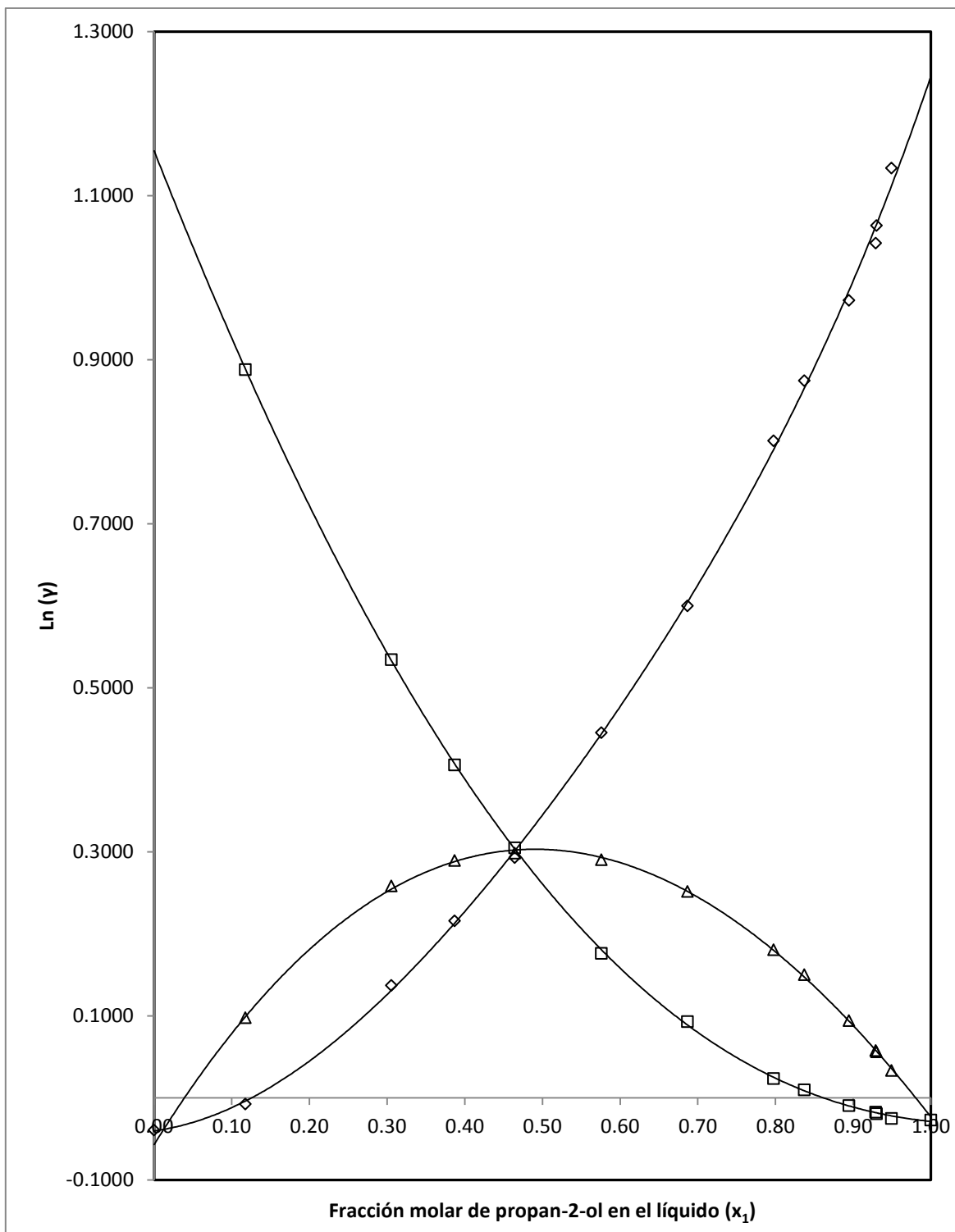


Figura 7.4: Coeficientes de Actividad Sistema Propan-2-ol Tolueno a 101.325 kPa. $\ln \gamma_1$ (\square), $\ln \gamma_2$ (\diamond), Energía Libre de Gibbs de Exceso G^E/RT (Δ).

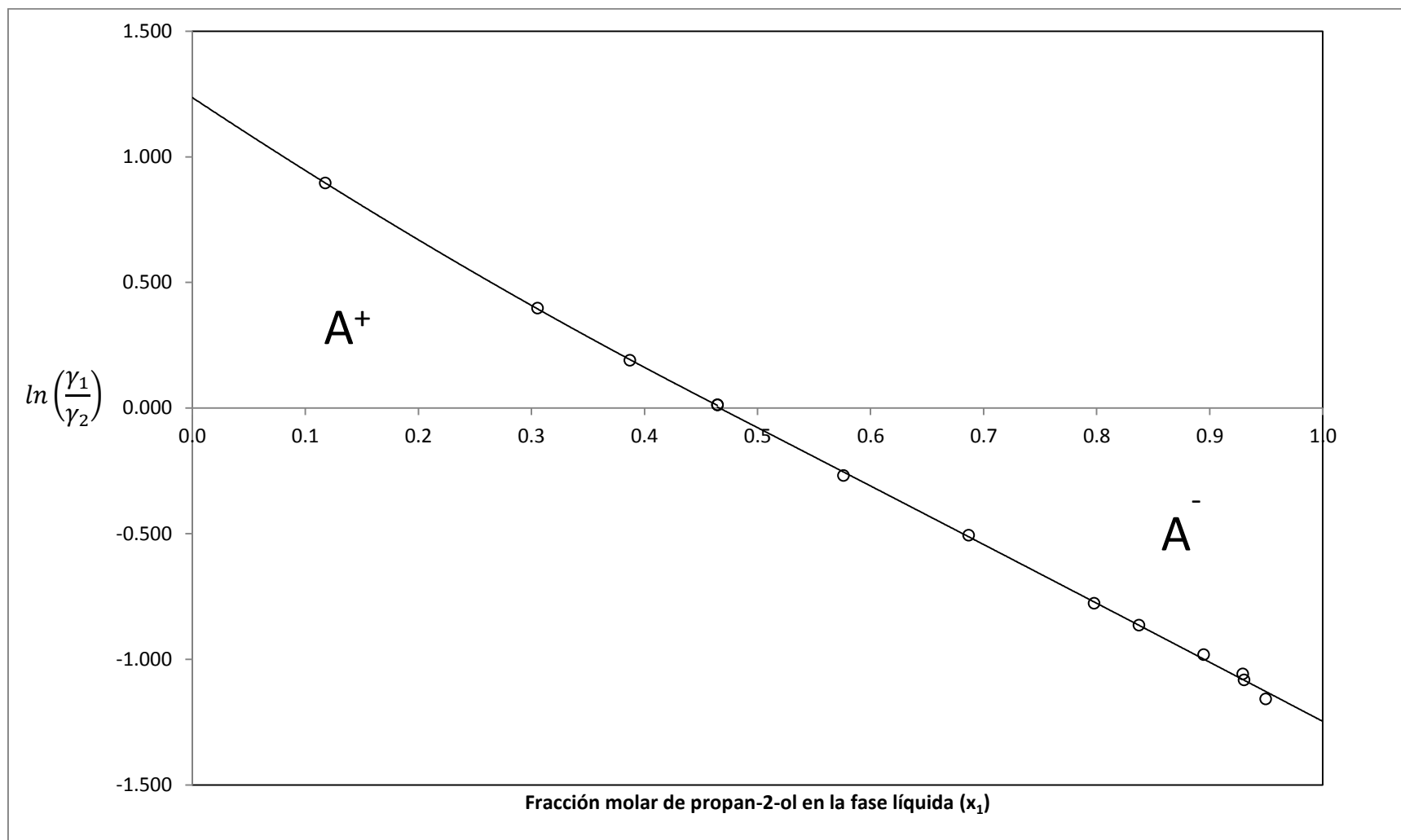


Figura 7.5: Test de Consistencia Termodinámica de Redlich-Kister. Datos experimentales (O), Curva ajustada por los datos experimentales (-).

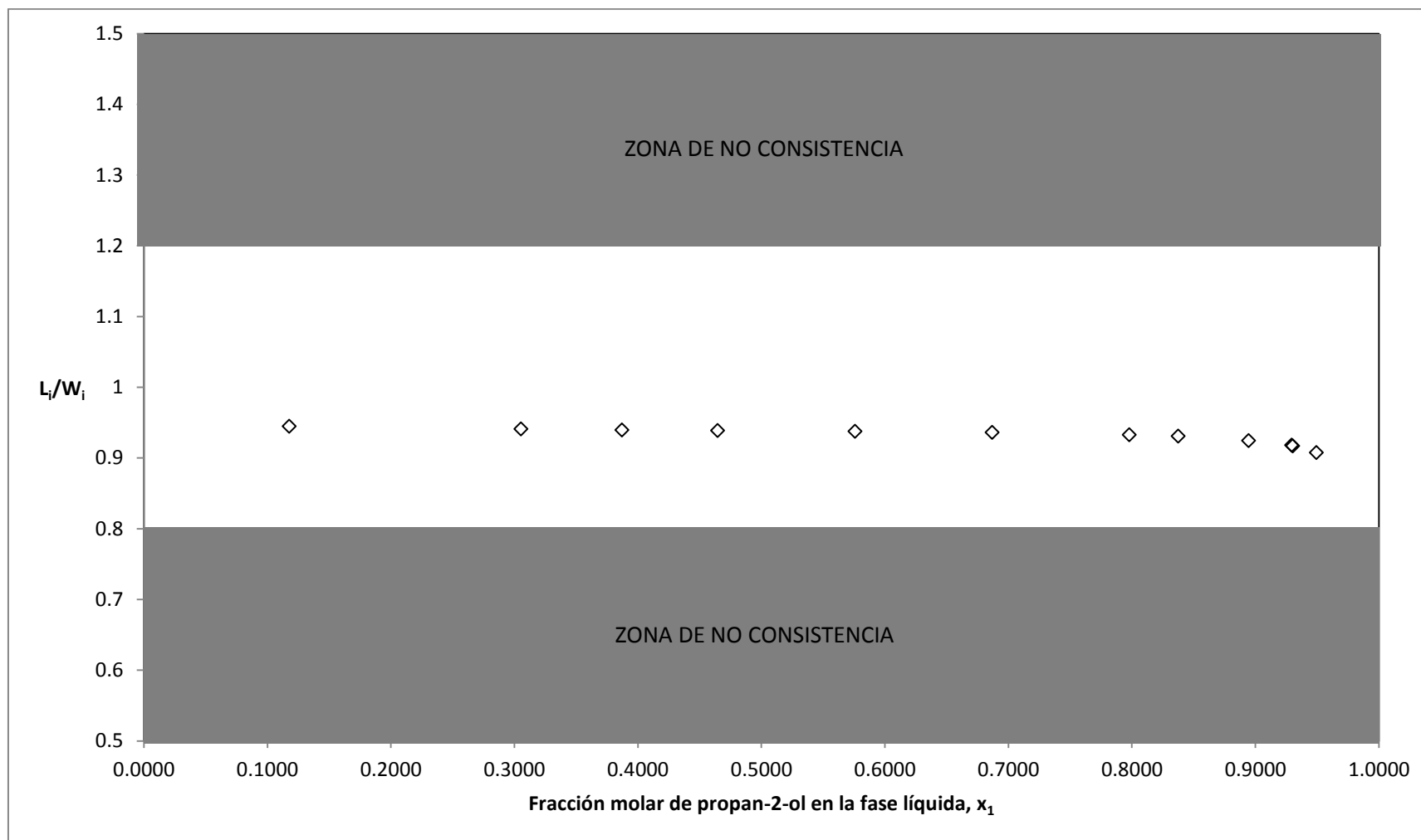


Figura 7.6: Test de Consistencia Termodinámica de Wisniak. Datos experimentales (◇)

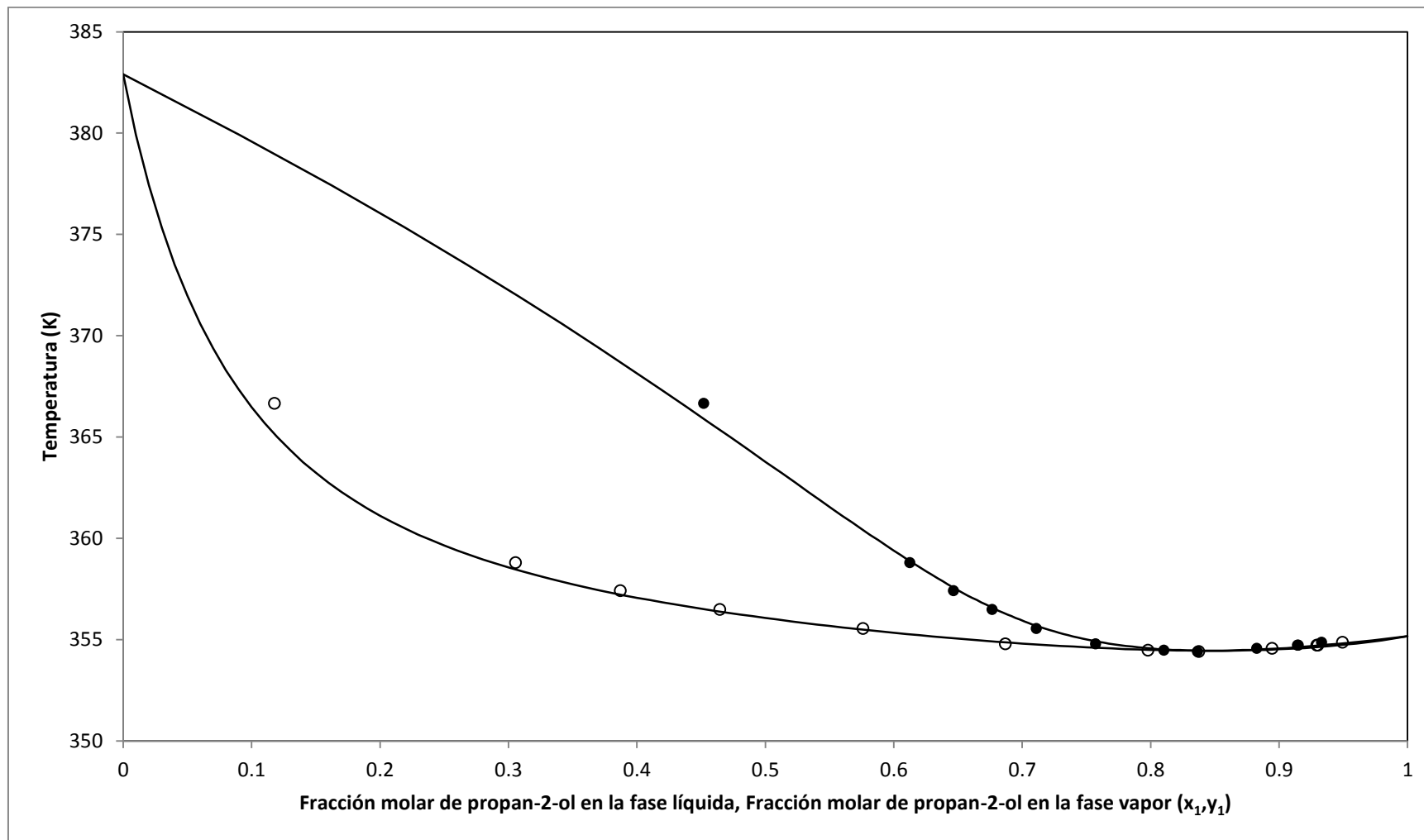


Figura 7.7: Diagrama Temperatura - Composición para el Sistema Propan-2-ol Tolueno a 101.325 kPa. Datos experimentales x_1 (○) , y_1 (●) . Curva a partir del modelo Virial – Wilson, (-).

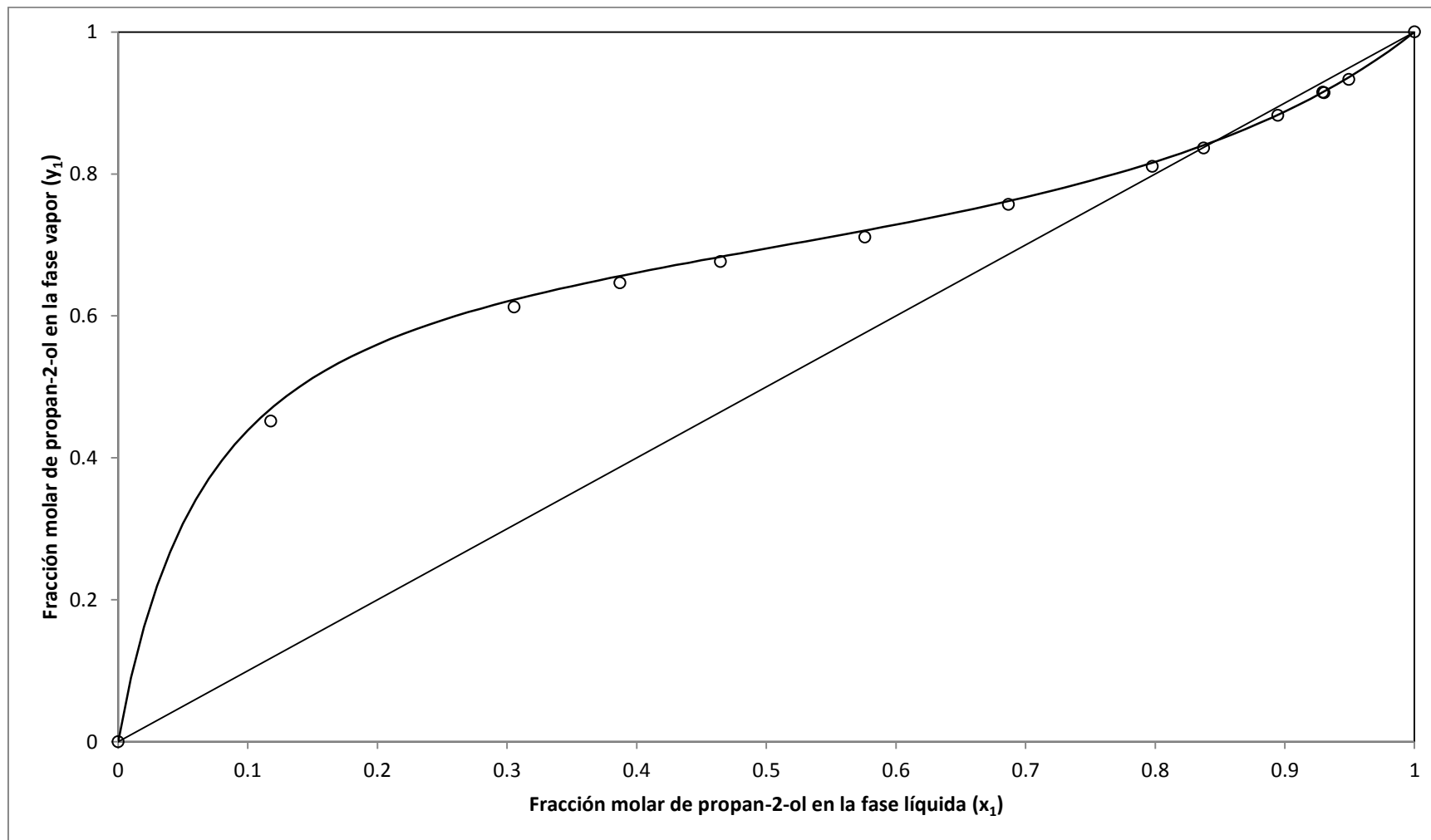


Figura 7.8: Diagrama Composición para el sistema propan-2-ol Tolueno a 101.325 kPa. Datos experimentales (O). Curva a partir del modelo Virial – Wilson, (—).

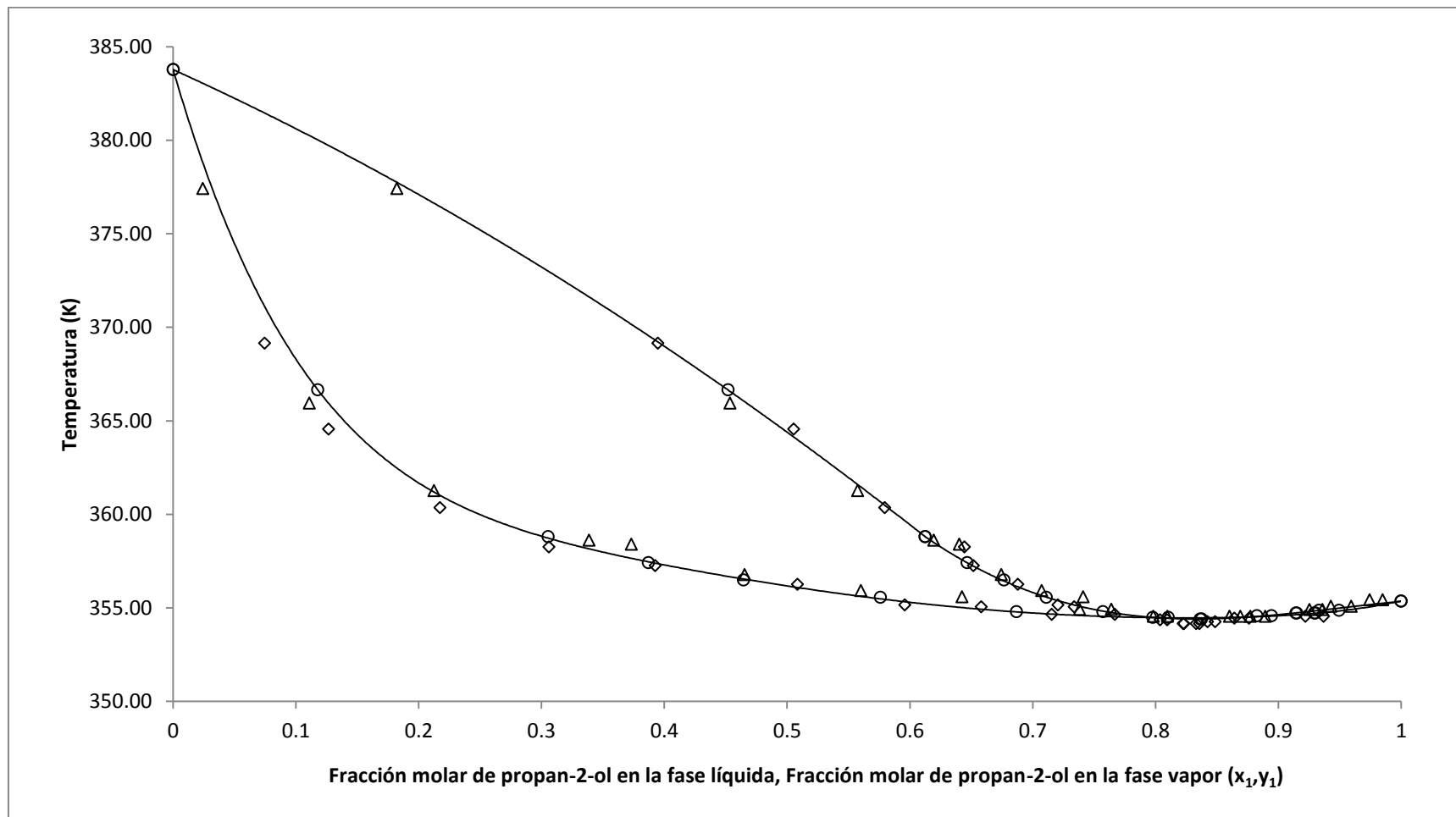


Figura 7.9: Diagrama Temperatura Composición para el Sistema Propan-2-ol Tolueno a 101.325 kPa (Varios Autores). Chalapatl (Δ), Ruiquian (\diamond), Este trabajo (O), Curva ajustada a partir de los datos experimentales (-).

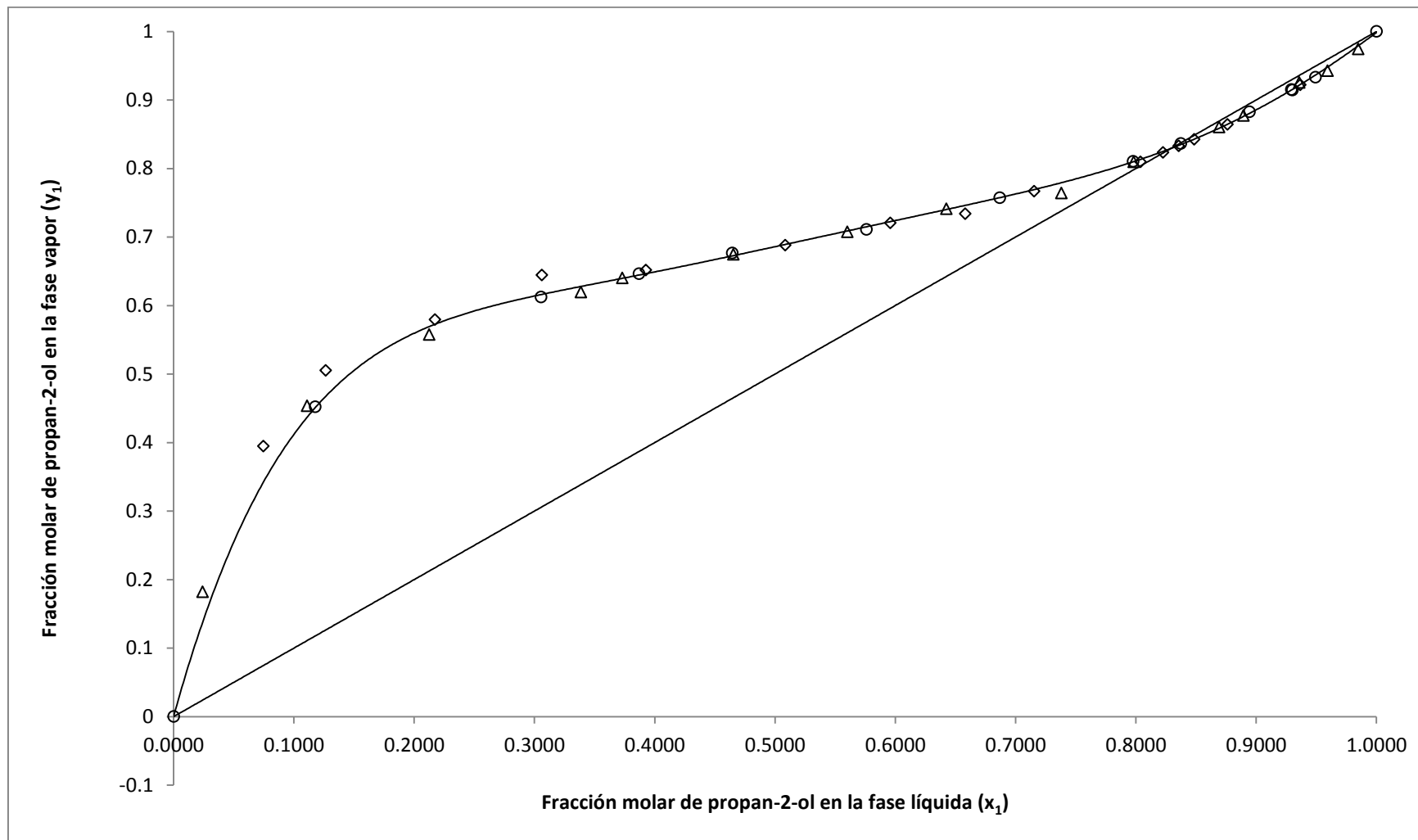


Figura 7.10: Diagrama Composición para el Sistema Propan-2-ol Tolueno a 101.325 kPa (Varios Autores). Chalapatl (Δ), Ruiquian (\diamond), Este trabajo (O), Curva ajustada a partir de los datos experimentales (-).

8. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

8.1 Sobre la calidad de los datos experimentales:

En este trabajo se consideran tres aspectos fundamentales para asegurar la exactitud de los resultados: La acreditación de la pureza de los reactivos mediante la determinación de sus propiedades como sustancia pura; la precisión de la medición de la concentración, presión y temperatura; y la rigurosidad de la técnica de medición para conseguir resultados reproducibles.

8.1.1 Pureza de los productos usados:

Para verificar la pureza de los reactivos utilizados, se determinan las propiedades fisicoquímicas de las sustancias puras cuyos valores están reportados en la literatura, como son el punto de ebullición normal, el índice de refracción y la densidad. Los resultados muestran que los reactivos químicos utilizados se encuentran dentro de los valores estándar de la literatura especializada. Previo a los análisis respectivos, el tolueno y el propan-2-ol reactivos fueron pasados por tamiz molecular de 0.5nm para la eliminación de cualquier traza que pudiera alterar sus propiedades, sin observarse cambio en las propiedades antes y después del tratamiento.

El punto de ebullición normal se mide con un grado de precisión de ± 0.01 K y es reportado con una exactitud de 0.01K, estando este valor dentro del margen de sensibilidad del aparato sensor. El índice de refracción y la densidad medidos a 298 K ± 0.02 K. El índice de refracción se ha determinado con un grado de exactitud de ± 0.00003 mientras que la densidad se ha calculado con cuatro cifras significativas y una desviación estándar de 0.0005g/mL

Una comparación de los resultados experimentales de las propiedades fisicoquímicas señaladas con los valores reportados en la literatura se muestran en la tabla 7.1, a partir de la cual podemos validar la pureza de los reactivos utilizados y si idoneidad para obtener la data de equilibrio líquido vapor de las mezclas binarias.

8.1.2 Precisión de medición de propiedades experimentales:

Un estudio de equilibrio líquido vapor implica obtener mediciones de cuatro variables importantes: Presión, Temperatura, Composición molar en la fase líquida y Composición molar en la fase vapor. Cada una de estas variables ha sido medida de manera independiente y mediante una técnica particular.

8.1.2.1 Concentraciones

Aunque en la actualidad se cuenta con numerosos métodos de obtener concentraciones, los más usados son la cromatografía de gases y la refractometría. La cromatografía de gases ofrece las ventajas de no requerir demasiada muestra y arrojar resultados de manera rápida. Sin embargo la incertidumbre que manejan estos equipos está en el orden de 0.001 respecto a la fracción molar.

Con el fin de obtener resultados con un nivel de incertidumbre menor, se optó por utilizar el método de índices de refracción. La figura 7.1 y la tabla 7.2 muestran que puede obtenerse una expresión matemática polinómica de grado 5 que correlaciona el índice de refracción y la concentración con una incertidumbre de ± 0.0004 , las figuras 7.3 y 7.4 muestran la distribución de los residuales de manera aleatoria tanto para el índice de refracción como para la fracción molar de propan-2-ol calculada a partir de la correlación.

8.1.2.2 Medición de la Presión

La presión se mide en mmHg manométricos y se reporta en unidades del sistema internacional (kPa). Se ha corregido la presión barométrica tomando en cuenta los efectos de la gravedad y la temperatura según los métodos estándar de normalización de reducción de datos OMM N°61 y OMM N°91, en las columnas 7 y 8 de la tabla 12.1 del apéndice (Página 74), pueden observarse estas consideraciones.

El control de la presión se realiza manualmente mediante inyecciones pequeñas de nitrógeno o evacuación con una bomba de 0.004mmHg de capacidad de vacío, logrando una precisión de control ± 0.007 kPa (Tabla 7.3, tercera columna).

8.1.2.3 Medición de la temperatura

El sistema de medición de temperatura en la celda de equilibrio consta de 5 termocuplas en serie que magnifican la señal y mediante una tarjeta de adquisición de datos NI3450 se obtiene una precisión de 0.01 K. Al set de datos de calibración se han agregado el punto de ebullición normal del propan-2-ol y verificado el punto de ebullición normal del tolueno.

Otras cuatro termocuplas forman parte del equipo para asegurar la estabilidad del proceso, están ubicadas en la pared del condensador, del hervidor, de la celda de equilibrio, y del manómetro de mercurio.

En este trabajo se controla la presión y se fija la cantidad exacta de muestra en el equipo, fijando así el volumen específico total. Debido a ello, la temperatura y las composiciones de la fase líquida y la fase vapor son una respuesta del sistema en el estado estacionario. La precisión alcanzada en la temperatura de equilibrio es de ± 0.010 K. En la tabla 12.2 del apéndice (página 75) se reportan los valores de temperatura medidos para el segundo punto experimental trabajado.

8.1.3 Datos de Equilibrio Líquido Vapor: Método Experimental

El modelo de aparato empleado en el presente trabajo ha sido ampliamente utilizado con resultados aceptados por la academia y publicados en revistas especializadas (DECHEMA, The Journal of the Chemical and Engineering Data, Fluid Phase Equilibria, entre otros) ; en el presente trabajo se ha implementado mejoras en el diseño y operativas tales como: La adición de un condensador de bolas en serie para asegurar la condensación total de la fase vapor, la instalación de un manifold de vidrio pirex para el mejor control de la presión, así como también se ha logrado un nivel de refrigeración de hasta 258 K (-15°C).

Finalmente en la tabla 7.3 se muestra la data obtenida en las corridas experimentales realizadas. Puede observarse que la presión ha sido controlada a 101.325 kPa con una desviación estándar promedio de 0.007 kPa y una desviación estándar máxima de 0.01 kPa. La medición de temperatura ha sido medida con una desviación estándar promedio de 0.010 K máxima de 0.018 K. La composición molar presenta una desviación estándar promedio de 0.0002 y máxima de 0.0003. Cabe destacar que se estudiaron la mayor cantidad de

datos cerca del punto azeotrópico ya que su determinación es de particular importancia en el presente trabajo y no se ha insistido en la zona de baja concentración de propan-2-ol debido a que se requiere alta carga de calor en la celda de ebullición y esto podría ocasionar daños al equipo.

8.2 Sobre los Resultados Experimentales:

8.2.1 Consistencia Termodinámica:

La Serie Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection del DECHEMA Chemistry Data Series es una de las más reconocidas a nivel mundial en recopilación y tratamiento de datos de equilibrio líquido vapor, en ella se recomienda el uso de las pruebas de Redlich–Kister y Herington para la evaluación de la consistencia termodinámica de los datos experimentales obtenidos, en adición, se utilizó la prueba de consistencia termodinámica desarrollada por Wisniak.

Para la fase de vapor se utilizaron 4 modelos: Gas Ideal, Virial, Peng Robinson y Soave Redlich Kwong. Los coeficientes de fugacidad calculados para los tres modelos se muestran en la tabla 7.4. Estos valores evidencian la desviación de la idealidad de la fase vapor, siendo el modelo Virial el que arroja valores más alejados de la idealidad.

Redlich Kister define un parámetro de consistencia conocido como el método de áreas:

$$D = 100 \left| \frac{|A +| - |A -|}{|A +| + |A -|} \right|$$

Donde el numerador es la diferencia de áreas entre la parte positiva y negativa de la curva generada al calcular las diferencias de los logaritmos de los coeficientes de actividad en función de la fracción molar del propan-2-ol; mientras que el denominador es el área total. La tabla 7.5 muestra los valores obtenidos del parámetro de consistencia (D) para los métodos de Redlich Kister para cada modelo usado en la fase vapor.

De acuerdo con el criterio de Herington, se define un factor J que estima empíricamente los efectos del calor de mezcla:

$$J = 150 \frac{T_{max} - T_{min}}{T_{min}}$$

Y define un parámetro de consistencia:

$$D^{Herington} = |D^{Redlich-Kister} - J|$$

Las condiciones $D-J < 10$, indican la consistencia termodinámica de los datos; y $D-J > 10$ indican no consistencia. Para cada modelo de la fase vapor evaluado, los datos son considerados consistentes (Tabla 7.5). Es razonable que los valores del parámetro de consistencia para el método de Redlich Kister sean mayores que los valores del parámetro de consistencia de Herington, ya que el sistema trabajado no es ideal y los calores de mezcla en todo el rango de concentración no son despreciables, tal como lo demostraron Singh, Kalra, Maken y Gupta(1995).

Wisniak (1994) define dos parámetros de cálculo independientes uno del otro para evaluar la consistencia termodinámica:

$$L = \sum \frac{T_k^{eb} x_k \Delta S_k^{eb}}{\Delta S} - T^{eq}$$

$$W = \frac{G^E}{\Delta S} - RT_w / \Delta S$$

Donde el parámetro de consistencia es:

$$D = 100 \left| \frac{L - W}{L + W} \right|$$

Los valores del parámetro menores a 10 considerados consistentes y los valores menores a 5 consistentes de alta calidad. Puede observarse en la tabla 7.6, que cada punto experimental es considerado como consistente de alta calidad. Otra presentación de la consistencia por el método de Wisniak se muestra en la figura 7.6, donde los valores de L_i/W_i para cada punto son muy cercanos a la unidad.

8.2.2 Reducción de Datos:

La selección del modelo que represente adecuadamente el comportamiento no ideal de la fase líquida implica también la determinación de los parámetros de interacción binaria de cada modelo que puedan minimizar las diferencias entre los valores obtenidos por dicho modelo y los resultados experimentales, sin embargo, la minimización de una función objetivo que implique los coeficientes de actividad es el más representativo y usado en los trabajos de este sistema en particular. Por ello, la función objetivo a minimizar es la siguiente:

$$\sigma\gamma = \sum_{n=1}^2 \sum_{k=1}^N \left| \frac{\gamma_{n,k}^{exp} - \gamma_{n,k}^{calc}}{N} \right|$$

Debido a la complejidad de cálculos y la cantidad de iteraciones, se han desarrollado una aplicación en MATLAB R2012a para la obtención de los parámetros de interacción binaria para cada modelo propuesto en la fase líquida y la fase vapor. En los ejemplos de cálculo (apéndice, página 82) se muestra el diagrama de flujo del método utilizado.

8.2.3 Determinación del mejor modelo:

Al obtener los parámetros de interacción binaria, se calcularon las composiciones molares en la fase vapor y la temperatura de equilibrio. Los resultados de la obtención de los parámetros de interacción binaria para cada modelo son mostrados en la tabla 7.7, en la tercera columna se muestran los resultados de la evaluación del factor de optimización mínimo encontrado para cada modelo y los respectivos valores de los parámetros de interacción binaria. Adicionalmente en la cuarta y quinta columna se muestran los promedios de las diferencias absolutas promedio entre los valores experimentales y correlacionados para la fracción molar en el vapor y la temperatura de equilibrio respectivamente:

$$\sigma y = \sum \left| \frac{y_1^{exp} - y_1^{calc}}{N} \right|$$

$$\sigma T = \sum \left| \frac{T^{exp} - T^{calc}}{N} \right|$$

De los valores obtenidos, se puede concluir que para el sistema estudiado, el modelo de Wilson en la fase líquida y Virial en la fase vapor es el más adecuado, ya que este es el modelo que ofrece menores diferencias entre los coeficientes de actividad experimentales y calculados de entre todos los modelos en fase líquida y gas considerados en este trabajo, dichos valores son mostrados en la tabla 7.8.

Los diagramas Temperatura-Composición y Composición en el líquido – Composición en el vapor son mostrados en las figuras 7.7 y 7.8 respectivamente. La composición y temperatura del punto azeotrópico es estimada a partir de los datos experimentales, por interpolación lineal de los dos puntos más cercanos, y mediante el modelo Virial – Wilson, por evaluación numérica; dichos valores son mostrados en la tabla 7.9 donde puede notarse que las diferencias entre las estimaciones del modelo y experimentales no difieren más del 1%, tanto en la composición como en la temperatura.

Adicionalmente se estimaron los parámetros de interacción binaria utilizando el principio de máxima verosimilitud asumiendo valores promedios de desviación estándar de 0.01kPa, 0.01 K, 0.001 y 0.005 en la presión, temperatura, composición de alcohol en el líquido y composición de alcohol en el vapor respectivamente; esta metodología de cálculo arrojó resultados similares a los obtenidos en el presente trabajo, por lo que el método utilizado para el cálculo de los parámetros de interacción binaria es validado. Los resultados son mostrados en la tabla 7.10 y 7.11. Los criterios de convergencia y propiedades físicas de las sustancias utilizadas con mostrados en el apéndice 12.4.

8.3 Comparación respecto de la data publicada:

Trabajos del mismo sistema fueron realizados en distintas partes del mundo, y los resultados han sido publicados en revistas especializadas. Se evaluaron los resultados de Chalapatl Rao y colaboradores y Riquian y colaboradores cuyos trabajos fueron publicados en The Journal of Chemical and Engineering Data en los años 1975 y 2012 respectivamente. Las figuras 7.10 y 7.11 muestran los diagramas Temperatura - Composición y composición en el líquido – composición en el vapor respectivamente. En

adición se muestran en la tabla 7.12 los resultados de la composición del punto azeotrópico estimado en cada trabajo.

Respecto de la precisión de las mediciones de las propiedades de temperatura, presión y composición, se muestra en la tabla 7.13 que la metodología usada en el presente trabajo ofrece mayor precisión en las medidas de las propiedades mencionadas.

Los set de datos de estos mismos autores han sido evaluados aplicando el modelo Virial (fase vapor) – Wilson (Fase líquida) con la finalidad de obtener los valores de los parámetros de interacción binaria y las diferencias entre los resultados experimentales y los del modelo. La tabla 7.14 muestra estos resultados. Puede destacarse que los valores encontrados en el presente trabajo ofrecen un mejor ajuste en comparación a los calculados en dichas publicaciones.

9. CONCLUSIONES

- Los datos de equilibrio líquido vapor del sistema propan-2-ol y tolueno encontrados en el presente trabajo son termodinámicamente consistentes.
- Los modelos Virial en la fase vapor y Wilson de dos parámetros en la fase líquida son los más adecuados para representar este sistema en el equilibrio.
- La mezcla binaria propan-2-ol y tolueno es altamente no ideal.
- El punto azeotrópico fue estimado a 354.4 K y 0.836 de composición de propan-2-ol.

10. RECOMENDACIONES

- Utilizar los resultados del presente trabajo para perfeccionar el ajuste de parámetros del modelo de contribución de grupos del modelo UNIFAC para el sistema estudiado.
- En esta línea de investigación es importante considerar las implicancias de los resultados tanto para la práctica, como para la toma de decisiones. En ese sentido, es un reto seguir desarrollando el equipamiento del hervidor para obtener datos de equilibrio buenos y en el menor tiempo posible.

11. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aldana J. J., G. L. Contreras (2011), *Estudio de los Índices de Refracción como medida de no idealidad de mezclas Binarias*, XVII Congreso Peruano de Estudiantes de ingeniería Química COPEIQ – Puno, premio nacional.

Ashcroft S. J., A. D. Clayton, R. B. Shearn (1979), *Isothermal Vapor-Liquid Equilibria for the Systems Toluene – n-Heptane, Toluene – Propan-2-ol, Toluene – Sulfolane and Propan-2-ol – Sulfolane*, J. Chem. Eng. Data, Vol 24, Pages 195-199.

Ayula S. U. (2008) “Alkylation of toluene with isopropyl alcohol over SAPO-5 Catalyst”; J. Chem. Sci. India, Pages 199-207.

Bures E., C. Cano (1959) *Vapor Liquid Equilibria in the System 2-Propanol – 2,2,4 Trimethylpentane*, J. Chem. Eng. Data, Vol 4, Pages 199-200.

Chalapatl Rao Y. V., R. Basu (1985). *Vapor-Liquid Equilibria for the 2-Propanol – Toluene System at 760 and 550 torr*, J. Chem. Eng. Data Vol 30, Pages 361-363.

Chang, Lihua, Chaohong, Xiangqun (2006), *The Isobaric Vapor Liquid Equilibrium of butanone – DMF and Toluene – DMF at Reduced Pressures*, Chinese J. Chem. Eng. Vol 14 Pages 825-828

Contreras G. L. (2000). *Estudio Teórico Experimental de los índices de Refracción de Mezclas Binarias nC5-nC8 Alcanos, Ciclohexano y Etanol con Tolueno*, Fac. de Química e Ing. Química UNMSM, pág 56-59.

Dean J. (1999), *Lange's Handbook of Chemistry*, Ed. McGraw – Hill, Inc. 15th Edition, Section “Organic Compounds”.

Dreisbach R. R. (1953), *Physical Properties of Chemical Substances*, Dow Chemical Co., Midland, Mich, Section E-II.

Felder R.M. Rousseau R.W. (2004) *Principios Elementales de los Procesos Químicos*, Ed. Limusa Wiley, 3ra edición, Pag. 644-645.

Fu S. J. (1966), *Vapor Liquid Equilibrium at 75°C for Binary and Ternary Systems Containing Benzene, n-Heptane, and n-Propyl Alcohol*, Department of Chemical Engineering, University of Ottawa. Tesis de Maestría.

Gelis, Tarihi, (2002), *Isobaric Vapour-Liquid Equilibrium Data of the System Isopropanol-Methyl Isobutyl Ketone at 101.32, 66.77 and 40 kPa*, Journal of Engineering Sciences, Istanbul University, Engineering Faculty, Department of Chemical Engineering, Vol 8 Pages 103-108.

Gmehling J., U. Onken, W. Arlt, P. Grenzheuser, U. Weidlich, B. Kolbe, J. Rarey, *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection*, DECHEMA Chemistry Data Series, Vol I, Part 1, Sections 2.3, 3.1, 3.2, 3.3

Gomis, Font, Saquete, García. (2014), *Phase equilibria of the water + 1-butanol + toluene ternary system at 101.3 kPa*, Fluid Phase Equilibria N°10321.

Herington, E.F.G. (1951) *Thermodynamic consistency of experimental data* . J. Inst. Petrol. Vol 37 Pages 457-459.

Ho J. C.K. (1962), *Vapor Liquid Equilibrium at Atmospheric Pressure and at 55°C for binary and Ternary Systems Containing n-Hexane, Ethyl Alcohol and Benzene*, Department of Chemical Engineering, University of Ottawa. Tesis de Maestría.

MATLAB R2012a , The MathWorks, Inc. Free Trial Version, Published March 1, 2012.

Moreland M. P., J. J. McKetta I. H. Silberberg (1967), *Compressibility Factors and Virial Coefficients of 2-Propanol*, J. Chem. Eng. Data, Vol 12, Pages 329-333.

Nagata I. (1965), *Vapor-Liquid Equilibrium Data*, J. Chem. Eng. Data, Vol 10, Pages 106-111.

Nagata I. (1985), *Vapor-Liquid Equilibrium for the Acetonitrile - 2-propanol – Benzene System at 50°C*, J. Chem. Eng. Data, Vol 30, Pages 363-365.

Norma Técnica OMM N°61 “Nota sobre la normalización de los métodos de reducción de la presión en la red internacional de estaciones sinópticas”.

Norma Técnica OMM N°91 “Métodos en uso para la reducción de la presión atmosférica”.

Norma Técnica Peruana (2011), *Petróleo y Derivados. Alcohol Carburante: Etanol Anhidro Desnaturalizado para mezcla con gasolina uso motor. Especificaciones*, NTP 321-126-2011.

Prausnitz J. M. (2000), *Termodinámica Molecular de los Equilibrios de fases*, 3ra Ed.; Editorial Prentice Hall. Pág 108-110, 208- 211.

Rao K. V. C., K. R. Sabu and C. G. R. Nair (1989) *Alkylation of Toluene with 2-propanol over Titania-Silica-Alumina Catalysts*, The Chemical Society of Japan, Pages 2657-2661.

Rossini F. D. (1953), *Selected Values of Physical and Thermodynamic properties of hydrocarbons and related compounds*, Carnagie Press, Pittsburg, Pennsylvania.

Ruiquian C., Lei M, Chunjian X. (2012) *Isobaric Vapor Equilibrium for Binary Systems of Toluene+Ethanol and Toluene+Isopropanol at (101.3 121.3, 161.3 and 201.3) Kpa*, J. Chem. Eng. Data 2012, Vol 57, Pages 155-165.

Skoog D.A, Holler F.J. Crouch S.R. (2008) *Principios de Análisis Instrumental*, Ed. CENGAGE Learning, 6ta Edición, Pag. 782-785.

Smith J. M., H. C. Van Ness, M. M. Abbott (2007); *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química* 7ma Ed.; Editorial Mc Graw Hill. Pag. 440-443, 504, 551

Verhoeve L. A. J. (1970), *The System 2-Isopropoxypropane – 2-propanol – Water*, J. Chem. Eng. Data, Vol 15, Pages 222-226.

Wisniak J. (1993), *A new test for the thermodynamic consistency of vapor liquid equilibrium*, Ind. Eng. Chem. Res. Vol 32 Pages 1531-1533.

Yuan K. S., B. C. Y. Lu (1963), *Vapor-Liquid Equilibria*, J. Chem. Eng. Data, Vol 8, Pages 549 - 559.

12. APÉNDICE

12.1 Propiedades Fisicoquímicas Generales del Sistema Propan-2-ol - Tolueno:

En torno a la solubilidad, esta mezcla es soluble en todo el rango de concentraciones, esto es aplicable si las sustancias son de alta pureza, ya que generalmente el propan-2-ol tiende a contener trazas de agua que al mezclarse con tolueno pueden formar dos fases: una fase acuosa y otra fase orgánica.

Las propiedades de la mezcla como calor de mezclado y volumen molar han sido estudiados a 298.15 K, la figura 12.3 muestra la variación del calor de mezcla de exceso con respecto a la composición de benceno, tolueno, m-xileno, p-xileno y o-xileno con propan-2-ol estudiados por Singh, Kalra, Maken y Gupta (1995) donde puede observarse que los valores positivos de entalpía de mezcla evidencian que la mezcla es endotérmica.

La variación del volumen molar con respecto a la composición a 298.15 K ha sido estudiada por Singh, Kalra, Maken y Yadav (1994), es interesante observar que a composiciones bajas de propan-2-ol el volumen molar de exceso es positivo mientras que a concentraciones mayores a 85% de propan-2-ol los valores son negativos. Como se muestra en la figura 12.3.

Se ha realizado además una revisión sobre el comportamiento de los sistemas isobáricos de equilibrio líquido vapor de tolueno con una serie de alcoholes y de propan-2-ol con una serie de hidrocarburos aromáticos. Se muestra en la figura 12.4 y 12.5 los valores publicados de los sistemas binarios tolueno –metanol, tolueno-etanol, tolueno-1-propanol, tolueno-1-butanol y tolueno-2-metilpropanol. Puede observarse que todos los sistemas presentan azeótropo cuya concentración respecto a la fracción molar del alcohol varía de manera inversa al número de carbonos del alcohol; así también puede notarse que el coeficiente de actividad del tolueno en estos sistemas aumenta a medida que la cadena carbonatada se hace más corta, obteniéndose valores coeficientes de actividad altos para el sistema tolueno-metanol y bajos para el sistema tolueno-1-butanol.

De manera similar se muestra en las figuras 12.6 y 12.7 los valores publicados de los sistemas 2-propanol-benceno, 2-propanol-etilbenceno, 2-propanol-p-xileno y 2-propanol-

mxileno . Es interesante notar que a medida que el compuesto aromático se hace más grande, el azeótropo tiende a desaparecer, llegando a considerarse que los tres últimos sistemas mencionados carecen de azeótropo. También en la figura 12.6 puede observarse que los valores de los coeficientes de actividad del propan-2-ol presentan una aparente independencia con respecto al tipo de aromático con quien está interactuando, esto podría deberse a la gran semejanza entre los compuestos con el cual interactúa el alcohol.

Para tratar la fase vapor se tiene que poner especial atención debido a que las dos especies químicas en cuestión son distintas en torno a tamaño, polaridad, grupo funcional entre otros. Por lo que para tratar la fase vapor se han de proponer el uso de una ecuación de estado adecuada que represente esta desviación del comportamiento ideal.

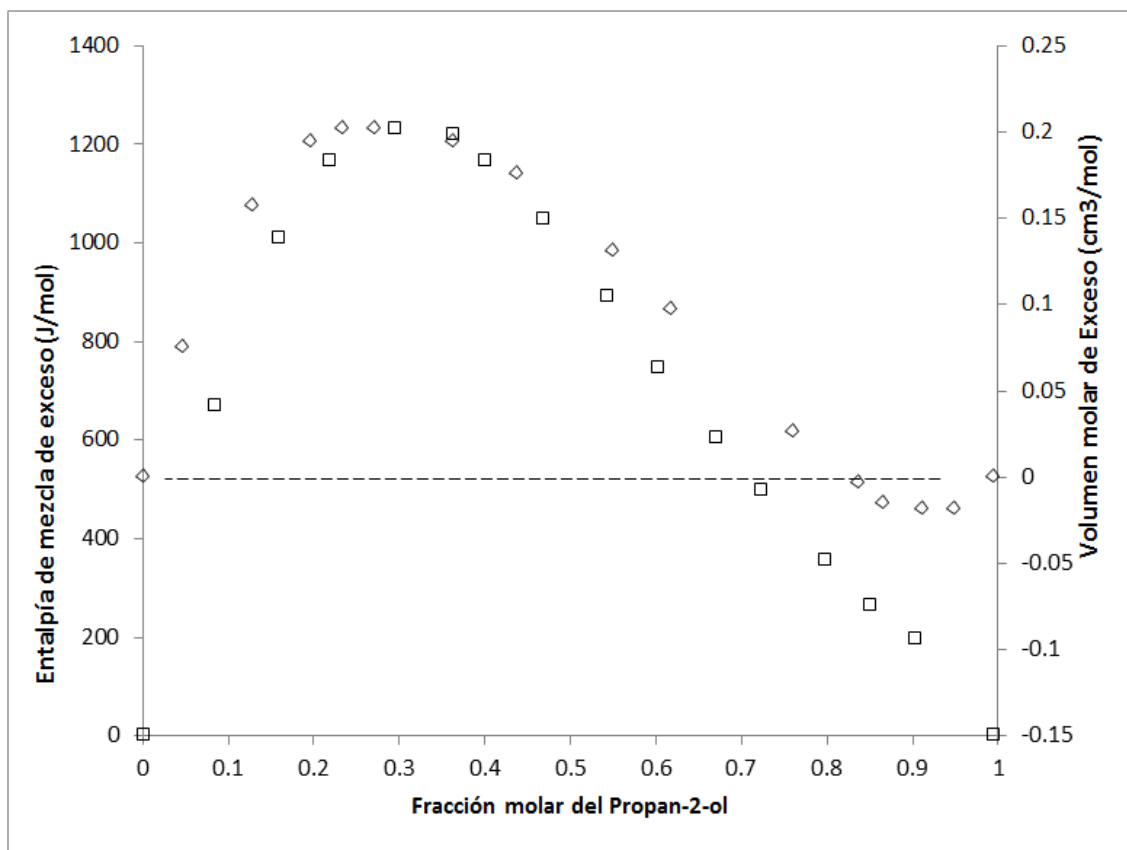


Figura 12.1: Propiedades de exceso del sistema propan-2-ol-Tolueno a 298.15 K. Entalpía de Mezcla de Exceso (Singh y col. , □). Volumen molar de Exceso (Singh y col. , ◊)

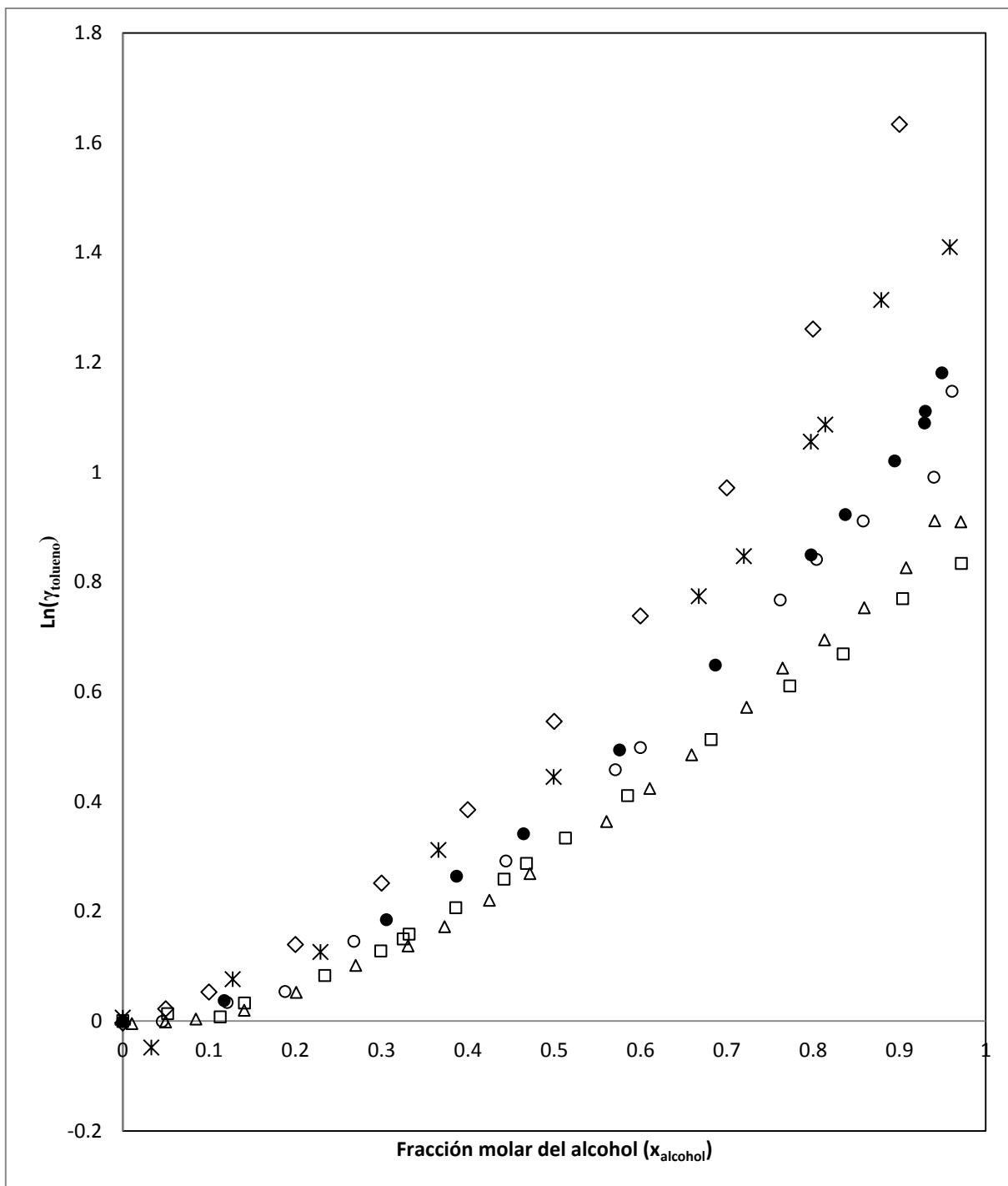


Figura 12.2: Coeficientes de actividad de alcoholes con tolueno a 101.325 kPa. Sistema metanol-toleno (Oracs y col. , \diamond), Etanol-Tolueno (Van Ness y col. , *), propan-1-ol - Tolueno (Lu y col. , O) , 2metil1propanol-Tolueno (Martines Soria y Col. , Δ) , 1butanol-tolueno (Mann y col., \square), propan-2-ol – tolueno (este trabajo, \bullet).

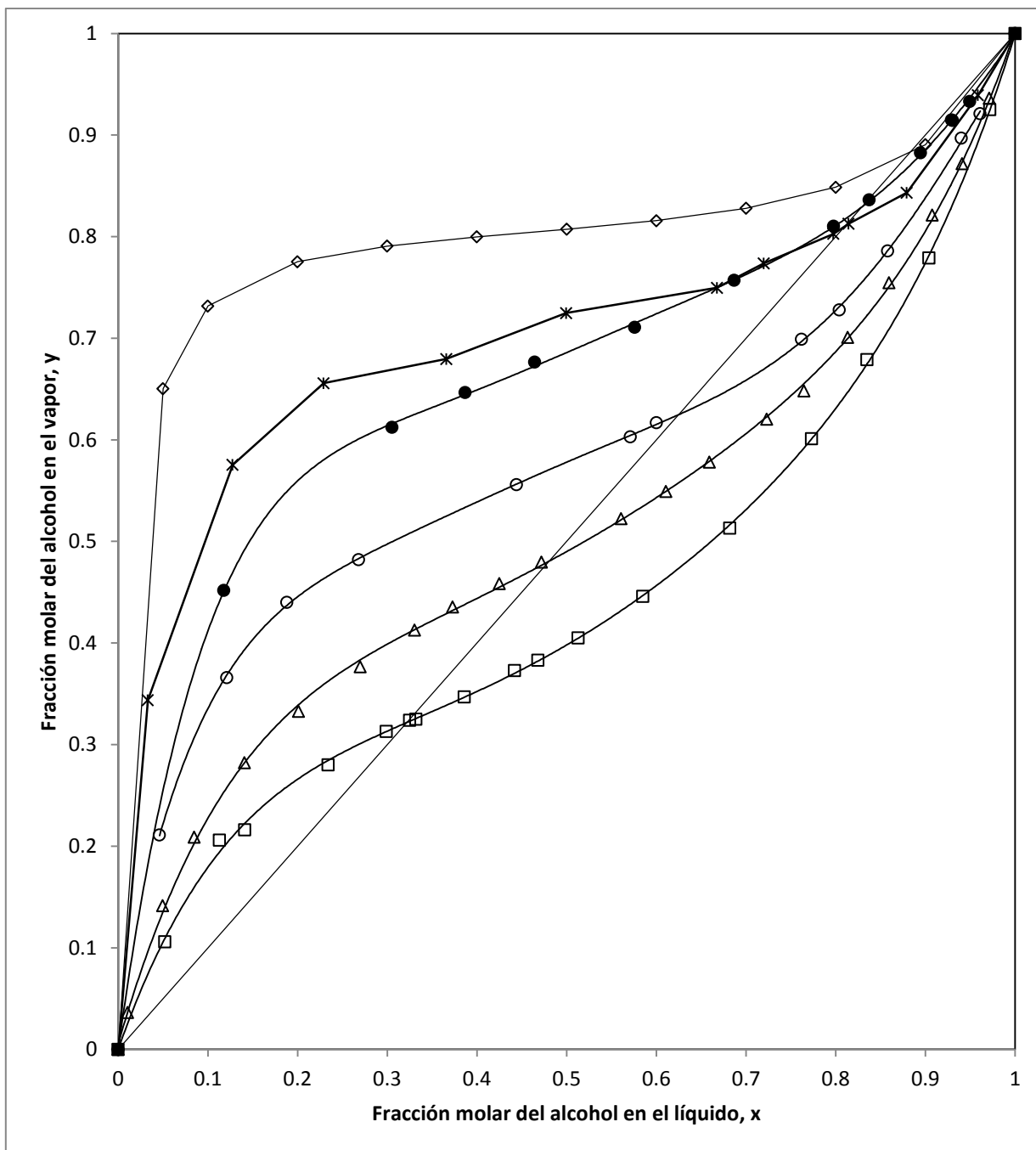


Figura 12.3: Alcoholes con tolueno a 101.325 kPa, Diagrama Composición. Sistema metanol-tolueno (Oracs y col. , \diamond), Etanol-Tolueno (Van Ness y col. , $*$), 1propanol-Tolueno (Lu y col. , O), 2metil1propanol-Tolueno (Martines Soria y Col. , Δ), 1butanol-tolueno (Mann y col., \square), propan-2-ol – tolueno (este trabajo, \bullet).

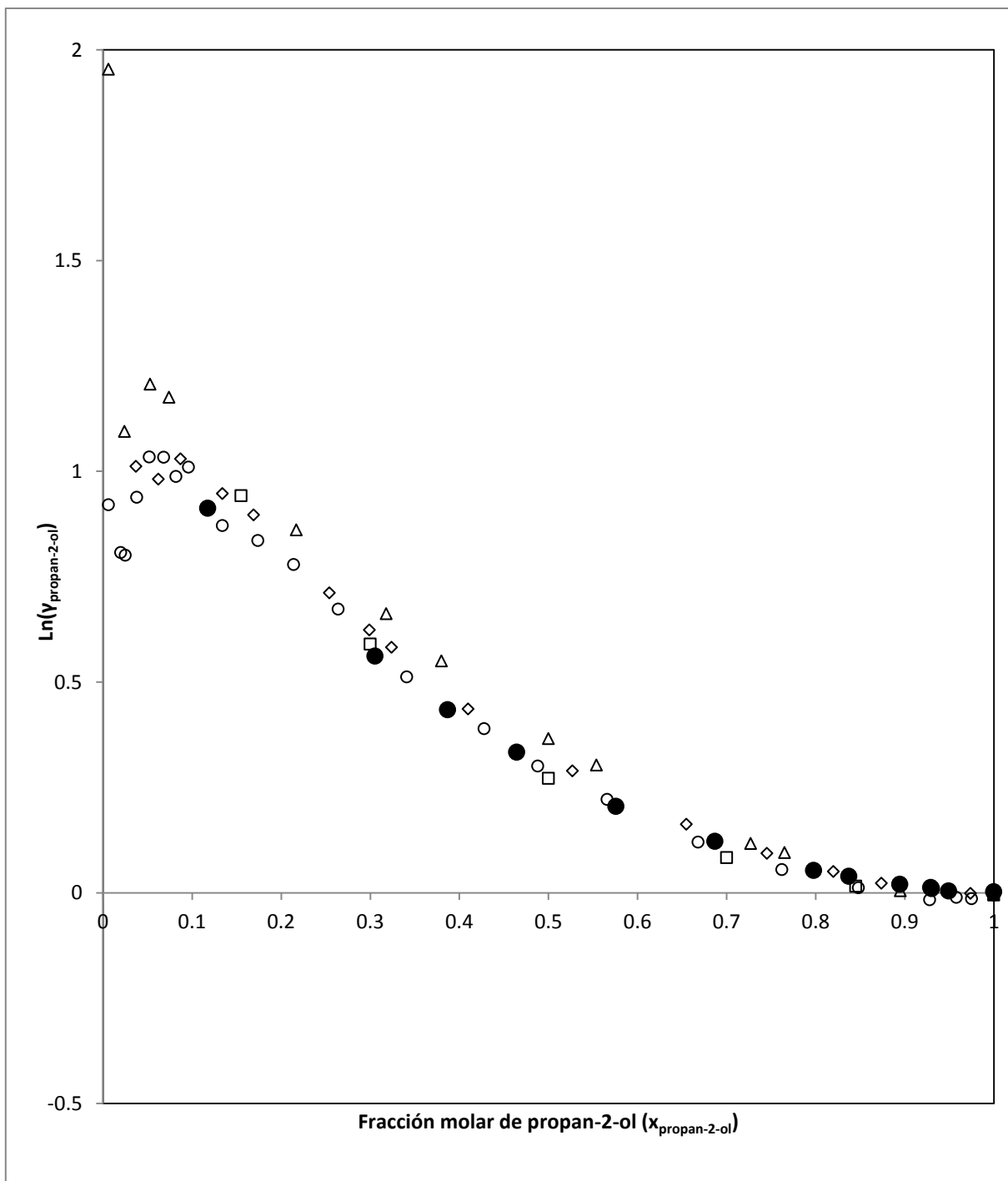


Figura 12.4: Coeficientes de actividad de propan-2-ol con hidrocarburos aromáticos a 101.325 kPa. Sistema propan-2-ol -benceno (Zharov y col. , \square), propan-2-ol -etilbenceno (De Alfonso y Col. , \diamond), propan-2-ol -p-xileno(Raju , \circ), propan-2-ol -m-xileno (Resa, Δ), propan-2-ol – tolueno (este trabajo, \bullet).

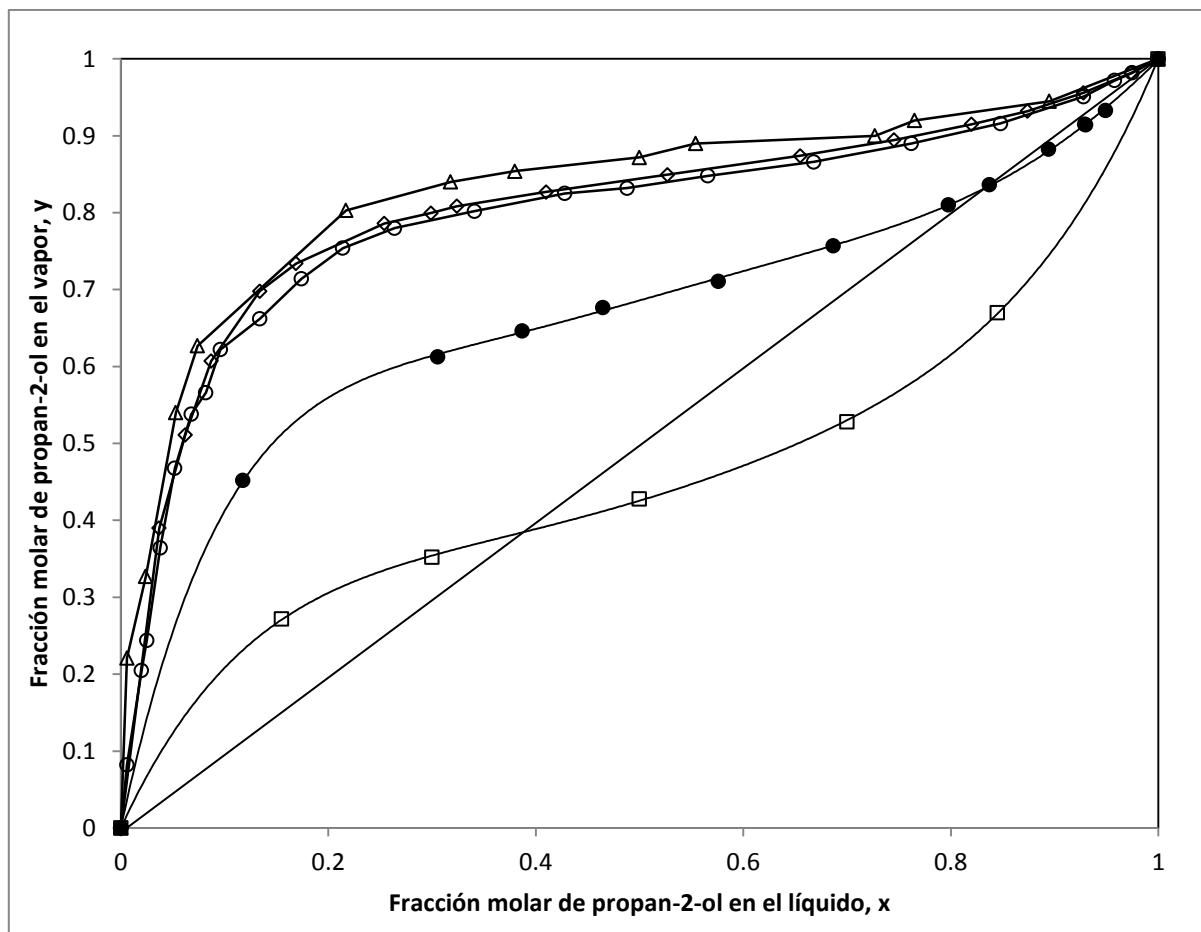


Figura 12.5: Diagrama composición en el líquido/vapor de sistemas binarios de propan-2-ol con tolueno a 101.325 kPa. Sistema propan-2-ol -benceno (Zharov y col. , \square),propan-2-ol -etilbenceno (De Alfonso y Col. , \diamond), propan-2-ol -p-xileno(Raju , O), propan-2-ol -m-xileno (Resa, Δ), propan-2-ol – tolueno (este trabajo, \bullet).

12.2 Corrida Experimental

Segunda Corrida Experimental

Hora de inicio de experiencia: 9:53:41 horas

Control de la Presión:

Tabla 12.1: Valores experimentales de control de la Presión: Segunda Corrida

Hora	Presión absoluta en la celda mmHg	T° en el manómetro (°C)	T° en el barómetro (°C)	Densidad del Hg a la temperatura del manómetro (g/cm ³)	Presión barométrica (mmHg)	Corrección por temperatura (mbar)	Corrección por gravedad (mbar)	Lectura corregida (mbar)	Corrección en la columna de Hg (mm)	Lectura de la rama derecha del manómetro (mm)	Lectura de la rama izquierda del manómetro (mm)	Diferencia de altura en el manómetro (mm)	Delta P (mm Hg)
12:21:21	760	20.3	19.5	13.5452	758.80	3.196	2.4958	1005.74	5.669	603.50	574.10	29.40	-
12:58:59	760	19.8	19.9	13.5464	758.15	3.259	2.4935	1004.81	6.368	592.35	585.70	6.65	-0.28
15:45	760	20.2	19.6	13.5453	757.95	3.209	2.4929	1004.60	6.532	592.70	585.30	7.40	-0.87
15:47:29	760	20.3	19.6	13.5450	757.95	3.209	2.4929	1004.60	6.532	592.40	585.55	6.85	-0.32
15:50:03	760	20.2	19.7	13.5453	758.00	3.226	2.4931	1004.65	6.494	592.55	585.65	6.90	-0.41
15:56:49	760	20.1	19.7	13.5457	758.00	3.226	2.4931	1004.65	6.494	592.50	585.75	6.75	-0.26
16:24:53	760	19.9	19.8	13.5462	757.60	3.240	2.4917	1004.10	6.906	592.90	585.25	7.65	-0.74
16:27:29	760	19.8	19.7	13.5463	757.60	3.224	2.4917	1004.11	6.894	592.50	585.70	6.80	0.09
16:30:46	760	20.0	19.9	13.5459	757.70	3.257	2.4920	1004.21	6.818	592.45	585.70	6.75	0.07
16:32:46	760	19.9	19.9	13.5462	757.70	3.257	2.4920	1004.21	6.818	592.50	585.65	6.85	-0.03
18:02:45	760	19.5	19.8	13.5472	757.80	3.241	2.4924	1004.36	6.705	592.60	585.65	6.95	-0.24
18:06:22	760	19.6	19.8	13.5468	757.80	3.241	2.4924	1004.36	6.706	592.50	585.80	6.70	0.01
18:08:37	760	19.6	19.8	13.5468	757.90	3.241	2.4927	1004.50	6.606	592.50	585.80	6.70	-0.09
18:13:17	760	19.7	19.8	13.5466	757.90	3.241	2.4927	1004.50	6.606	592.50	585.90	6.60	0.01
18:15:36	760	19.7	19.7	13.5465	757.90	3.225	2.4927	1004.51	6.593	592.40	585.90	6.50	0.09

Desviación estándar: 0.010 kPa

Varianza: 0.00078 kPa²

Medición de la Temperatura:

Tabla 12.1: Temperatura de la celda de equilibrio: Segunda Corrida

Hora	Temperatura (K)	Hora	Temperatura (K)	Hora	Temperatura (K)	Hora	Temperatura (K)	Hora	Temperatura (K)
06:06:22	366.664	06:06:38	366.671	06:06:54	366.676	06:07:10	366.676	06:07:26	366.678
06:06:23	366.664	06:06:39	366.682	06:06:55	366.676	06:07:11	366.670	06:07:27	366.678
06:06:24	366.664	06:06:40	366.682	06:06:56	366.676	06:07:12	366.670	06:07:28	366.678
06:06:25	366.676	06:06:41	366.682	06:06:57	366.681	06:07:13	366.670	06:07:29	366.682
06:06:26	366.676	06:06:42	366.682	06:06:58	366.681	06:07:14	366.670	06:07:30	366.682
06:06:27	366.676	06:06:43	366.667	06:06:59	366.681	06:07:15	366.686	06:07:31	366.682
06:06:28	366.665	06:06:44	366.667	06:07:00	366.689	06:07:16	366.686	06:07:32	366.671
06:06:29	366.665	06:06:45	366.667	06:07:01	366.689	06:07:17	366.686	06:07:33	366.671
06:06:30	366.665	06:06:46	366.678	06:07:02	366.689	06:07:18	366.679	06:07:34	366.671
06:06:31	366.665	06:06:47	366.678	06:07:03	366.689	06:07:19	366.679	06:07:35	366.671
06:06:32	366.664	06:06:48	366.678	06:07:04	366.689	06:07:20	366.679	06:07:36	366.667
06:06:33	366.664	06:06:49	366.678	06:07:05	366.689	06:07:21	366.679	06:07:37	366.667
06:06:34	366.664	06:06:50	366.678	06:07:06	366.674	06:07:22	366.685	06:07:38	366.667
06:06:35	366.671	06:06:51	366.678	06:07:07	366.676	06:07:23	366.685	06:07:39	366.667
06:06:36	366.671	06:06:52	366.678	06:07:08	366.676	06:07:24	366.685	06:07:40	366.669
06:06:37	366.671	06:06:53	366.676	06:07:09	366.676	06:07:25	366.678	06:07:41	366.669

Hora	Temperatura (K)	Hora	Temperatura (K)	Hora	Temperatura (K)	Hora	Temperatura (K)	Hora	Temperatura (K)
06:07:42	366.669	06:08:10	366.658	06:08:38	366.671	06:09:06	366.653	06:09:34	366.657
06:07:43	366.676	06:08:11	366.658	06:08:39	366.671	06:09:07	366.653	06:09:35	366.657
06:07:44	366.676	06:08:12	366.663	06:08:40	366.661	06:09:08	366.653	06:09:36	366.657
06:07:45	366.676	06:08:13	366.663	06:08:41	366.661	06:09:09	366.659	06:09:37	366.649
06:07:46	366.676	06:08:14	366.663	06:08:42	366.661	06:09:10	366.659	06:09:38	366.649
06:07:47	366.672	06:08:15	366.668	06:08:43	366.661	06:09:11	366.659	06:09:39	366.649
06:07:48	366.672	06:08:16	366.668	06:08:44	366.657	06:09:12	366.655	06:09:40	366.649
06:07:49	366.672	06:08:17	366.668	06:08:45	366.657	06:09:13	366.655	06:09:41	366.652
06:07:50	366.676	06:08:18	366.668	06:08:46	366.657	06:09:14	366.655	06:09:42	366.652
06:07:51	366.676	06:08:19	366.668	06:08:47	366.662	06:09:15	366.655	06:09:43	366.652
06:07:52	366.676	06:08:20	366.668	06:08:48	366.662	06:09:16	366.657	06:09:44	366.649
06:07:53	366.676	06:08:21	366.668	06:08:49	366.662	06:09:17	366.657	06:09:45	366.649
06:07:54	366.661	06:08:22	366.679	06:08:50	366.662	06:09:18	366.657	06:09:46	366.649
06:07:55	366.661	06:08:23	366.679	06:08:51	366.665	06:09:19	366.656	06:09:47	366.649
06:07:56	366.661	06:08:24	366.679	06:08:52	366.665	06:09:20	366.656	06:09:48	366.647
06:07:57	366.671	06:08:25	366.679	06:08:53	366.665	06:09:21	366.656	06:09:49	366.647
06:07:58	366.671	06:08:26	366.659	06:08:54	366.667	06:09:22	366.656	06:09:50	366.647
06:07:59	366.671	06:08:27	366.659	06:08:55	366.667	06:09:23	366.650	06:09:51	366.650
06:08:00	366.671	06:08:28	366.659	06:08:56	366.667	06:09:24	366.650	06:09:52	366.650
06:08:01	366.663	06:08:29	366.674	06:08:57	366.667	06:09:25	366.650	06:09:53	366.650
06:08:02	366.663	06:08:30	366.674	06:08:58	366.661	06:09:26	366.650	06:09:54	366.650
06:08:03	366.663	06:08:31	366.674	06:08:59	366.661	06:09:27	366.662	06:09:55	366.656
06:08:04	366.672	06:08:32	366.674	06:09:00	366.661	06:09:28	366.662	06:09:56	366.656
06:08:05	366.672	06:08:33	366.670	06:09:01	366.661	06:09:29	366.662	06:09:57	366.656
06:08:06	366.672	06:08:34	366.670	06:09:02	366.656	06:09:30	366.654	06:09:58	366.656
06:08:07	366.672	06:08:35	366.670	06:09:03	366.656	06:09:31	366.654	06:09:59	366.643
06:08:08	366.658	06:08:36	366.670	06:09:04	366.656	06:09:32	366.654	06:10:00	366.643
06:08:09	366.658	06:08:37	366.671	06:09:05	366.653	06:09:33	366.654	06:10:01	366.643

Hora	Temperatura (K)	Hora	Temperatura (K)	Hora	Temperatura (K)	Hora	Temperatura (K)	Hora	Temperatura (K)
06:10:02	366.646	06:10:30	366.642	06:10:58	366.639	06:11:26	366.639	06:11:54	366.625
06:10:03	366.646	06:10:31	366.634	06:10:59	366.639	06:11:27	366.639	06:11:55	366.625
06:10:04	366.646	06:10:32	366.634	06:11:00	366.629	06:11:28	366.644	06:11:56	366.625
06:10:05	366.646	06:10:33	366.634	06:11:01	366.629	06:11:29	366.644	06:11:57	366.617
06:10:06	366.660	06:10:34	366.646	06:11:02	366.629	06:11:30	366.644	06:11:58	366.617
06:10:07	366.660	06:10:35	366.646	06:11:03	366.638	06:11:31	366.644	06:11:59	366.617
06:10:08	366.660	06:10:36	366.646	06:11:04	366.638	06:11:32	366.648	06:12:00	366.637
06:10:09	366.657	06:10:37	366.646	06:11:05	366.638	06:11:33	366.648	06:12:01	366.637
06:10:10	366.657	06:10:38	366.630	06:11:06	366.638	06:11:34	366.648	06:12:02	366.637
06:10:11	366.657	06:10:39	366.630	06:11:07	366.627	06:11:35	366.640	06:12:03	366.637
06:10:12	366.657	06:10:40	366.630	06:11:08	366.627	06:11:36	366.640	06:12:04	366.642
06:10:13	366.648	06:10:41	366.630	06:11:09	366.627	06:11:37	366.640	06:12:05	366.642
06:10:14	366.648	06:10:42	366.630	06:11:10	366.626	06:11:38	366.640	06:12:06	366.642
06:10:15	366.648	06:10:43	366.645	06:11:11	366.626	06:11:39	366.642	06:12:07	366.631
06:10:16	366.648	06:10:44	366.645	06:11:12	366.626	06:11:40	366.642	06:12:08	366.631
06:10:17	366.633	06:10:45	366.639	06:11:13	366.626	06:11:41	366.642	06:12:09	366.631
06:10:18	366.633	06:10:46	366.639	06:11:14	366.638	06:11:42	366.638	06:12:10	366.631
06:10:19	366.633	06:10:47	366.639	06:11:15	366.638	06:11:43	366.638	06:12:11	366.641
06:10:20	366.626	06:10:48	366.616	06:11:16	366.638	06:11:44	366.638	06:12:12	366.641
06:10:21	366.626	06:10:49	366.616	06:11:17	366.641	06:11:45	366.638	06:12:13	366.641
06:10:22	366.626	06:10:50	366.616	06:11:18	366.641	06:11:46	366.632	06:12:14	366.641
06:10:23	366.626	06:10:51	366.616	06:11:19	366.641	06:11:47	366.632	06:12:15	366.636
06:10:24	366.626	06:10:52	366.633	06:11:20	366.641	06:11:48	366.632	06:12:16	366.636
06:10:25	366.626	06:10:53	366.633	06:11:21	366.634	06:11:49	366.632	06:12:17	366.636
06:10:26	366.626	06:10:54	366.633	06:11:22	366.634	06:11:50	366.619	06:12:18	366.660
06:10:27	366.642	06:10:55	366.633	06:11:23	366.634	06:11:51	366.619	06:12:19	366.660
06:10:28	366.642	06:10:56	366.639	06:11:24	366.639	06:11:52	366.619	06:12:20	366.660
06:10:29	366.642	06:10:57	366.639	06:11:25	366.639	06:11:53	366.625	06:12:21	366.660

Hora	Temperatura (K)	Hora	Temperatura (K)	Hora	Temperatura (K)	Hora	Temperatura (K)	Hora	Temperatura (K)
06:12:22	366.630	06:12:50	366.634	06:13:18	366.632	06:13:46	366.647	06:14:14	366.658
06:12:23	366.630	06:12:51	366.625	06:13:19	366.625	06:13:47	366.647	06:14:15	366.658
06:12:24	366.630	06:12:52	366.625	06:13:20	366.625	06:13:48	366.656	06:14:16	366.649
06:12:25	366.635	06:12:53	366.625	06:13:21	366.625	06:13:49	366.656	06:14:17	366.649
06:12:26	366.635	06:12:54	366.623	06:13:22	366.625	06:13:50	366.656	06:14:18	366.649
06:12:27	366.635	06:12:55	366.623	06:13:23	366.632	06:13:51	366.667	06:14:19	366.641
06:12:28	366.635	06:12:56	366.623	06:13:24	366.632	06:13:52	366.667	06:14:20	366.641
06:12:29	366.653	06:12:57	366.636	06:13:25	366.632	06:13:53	366.667	06:14:21	366.641
06:12:30	366.653	06:12:58	366.636	06:13:26	366.635	06:13:54	366.658	06:14:22	366.641
06:12:31	366.653	06:12:59	366.636	06:13:27	366.635	06:13:55	366.658	06:14:23	366.655
06:12:32	366.635	06:13:00	366.636	06:13:28	366.635	06:13:56	366.658	06:14:24	366.655
06:12:33	366.635	06:13:01	366.612	06:13:29	366.637	06:13:57	366.658	06:14:25	366.655
06:12:34	366.635	06:13:02	366.612	06:13:30	366.637	06:13:58	366.664	06:14:26	366.655
06:12:35	366.635	06:13:03	366.612	06:13:31	366.637	06:13:59	366.664	06:14:27	366.641
06:12:36	366.648	06:13:04	366.612	06:13:32	366.637	06:14:00	366.664	06:14:28	366.641
06:12:37	366.648	06:13:05	366.622	06:13:33	366.642	06:14:01	366.664	06:14:29	366.641
06:12:38	366.648	06:13:06	366.622	06:13:34	366.642	06:14:02	366.642	06:14:30	366.641
06:12:39	366.648	06:13:07	366.622	06:13:35	366.642	06:14:03	366.642	06:14:31	366.660
06:12:40	366.623	06:13:08	366.618	06:13:36	366.642	06:14:04	366.642	06:14:32	366.660
06:12:41	366.623	06:13:09	366.618	06:13:37	366.625	06:14:05	366.653	06:14:33	366.660
06:12:42	366.623	06:13:10	366.618	06:13:38	366.625	06:14:06	366.653	06:14:34	366.662
06:12:43	366.610	06:13:11	366.618	06:13:39	366.625	06:14:07	366.653	06:14:35	366.662
06:12:44	366.610	06:13:12	366.628	06:13:40	366.643	06:14:08	366.653	06:14:36	366.662
06:12:45	366.610	06:13:13	366.628	06:13:41	366.643	06:14:09	366.652	06:14:37	366.654
06:12:46	366.610	06:13:14	366.628	06:13:42	366.643	06:14:10	366.652	06:14:38	366.654
06:12:47	366.634	06:13:15	366.632	06:13:43	366.643	06:14:11	366.652	06:14:39	366.654
06:12:48	366.634	06:13:16	366.632	06:13:44	366.647	06:14:12	366.652	06:14:40	366.654
06:12:49	366.634	06:13:17	366.632	06:13:45	366.647	06:14:13	366.658	06:14:41	366.655

Hora	Temperatura (K)	Hora	Temperatura (K)	Hora	Temperatura (K)	Hora	Temperatura (K)	Hora	Temperatura (K)
06:14:42	366.655	06:14:53	366.662	06:15:04	366.649	06:15:15	366.637	06:15:26	366.657
06:14:43	366.655	06:14:54	366.662	06:15:05	366.649	06:15:16	366.653	06:15:27	366.657
06:14:44	366.655	06:14:55	366.662	06:15:06	366.644	06:15:17	366.653	06:15:28	366.663
06:14:45	366.631	06:14:56	366.650	06:15:07	366.644	06:15:18	366.653	06:15:29	366.663
06:14:46	366.631	06:14:57	366.650	06:15:08	366.644	06:15:19	366.653	06:15:30	366.663
06:14:47	366.631	06:14:58	366.650	06:15:09	366.644	06:15:20	366.653	06:15:31	366.652
06:14:48	366.648	06:14:59	366.667	06:15:10	366.646	06:15:21	366.662	06:15:32	366.652
06:14:49	366.648	06:15:00	366.667	06:15:11	366.646	06:15:22	366.662	06:15:33	366.652
06:14:50	366.648	06:15:01	366.667	06:15:12	366.646	06:15:23	366.662	06:15:34	366.652
06:14:51	366.648	06:15:02	366.667	06:15:13	366.637	06:15:24	366.657	06:15:35	366.668
06:14:52	366.662	06:15:03	366.649	06:15:14	366.637	06:15:25	366.657	06:15:36	366.668

Promedio: 366.65 K

Desviación Estándar: 0.01759 K

Varianza: 0.000309 K²

Medición de las concentraciones:**Tabla 12.3:** Medición de composiciones en el equilibrio: Segunda Corrida

Medición	Composición en el líquido (x1)	Composición en el vapor (y1)
1	0.1174	0.4520
2	0.1179	0.4518
3	0.1179	0.4515
4	0.1174	0.4520
5	0.1179	0.4520
Promedio	0.1177	0.4519
Desv. Est.	0.0003	0.0002

12.3 Ejemplo de cálculos:

Coeficientes de fugacidad experimentales:

Excepto del modelo del gas ideal, los coeficientes de fugacidad en la fase vapor son una función de la composición, presión y temperatura:

Para los datos de la segunda corrida aplicando el modelo Virial en la fase vapor:

$$P = 101.325 \text{ kPa.}$$

$$T = 366.65 \text{ K}$$

$$y_1 = 0.4519$$

Para el propan-2-ol:

$$B^0 = 0.083 - \frac{0.422}{\left(\frac{366.65K}{508.8K}\right)^{1.6}} = -0.6298$$

$$B^1 = 0.139 - \frac{0.172}{\left(\frac{366.65K}{508.8K}\right)^{4.2}} = -0.5420$$

Para el tolueno:

$$B^0 = 0.083 - \frac{0.422}{\left(\frac{366.65K}{593.9K}\right)^{1.6}} = -0.8300$$

$$B^1 = 0.139 - \frac{0.172}{\left(\frac{366.65K}{593.9K}\right)^{4.2}} = -1.1650$$

Para la mezcla:

$$T_{c12} = (508.8K \times 593.9K)^{0.5}(1 - 0) = 549.7K$$

$$\omega_{12} = \frac{0.668 + 0.262}{2} = 0.465$$

$$Z_{c12} = \frac{0.248 + 0.264}{2} = 0.256$$

$$V_{c12} = \left(\frac{\left(\frac{220 \text{ cm}^3}{\text{mol}} \right)^{1/3} + \left(\frac{316 \text{ cm}^3}{\text{mol}} \right)^{1/3}}{2} \right)^3 = 265.1 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$P_{cij} = \frac{0.256 \times 8.314 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times 549.7 \text{ K}}{0.0002651 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}} = 4413.1 \text{ kPa}$$

$$B^0 = 0.083 - \frac{0.422}{\left(\frac{366.65 \text{ K}}{549.7 \text{ K}} \right)^{1.6}} = -0.7237$$

$$B^1 = 0.139 - \frac{0.172}{\left(\frac{366.65 \text{ K}}{549.7 \text{ K}} \right)^{4.2}} = -0.8034$$

$$B_{11} = \frac{8.314 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times 508.8 \text{ K}}{5370225 \text{ Pa}} (-0.6298 + 0.668 \times -0.5420) = -0.00078083 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$B_{22} = \frac{8.314 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times 593.9 \text{ K}}{4083398 \text{ Pa}} (-0.8300 + 0.262 \times -1.1650) = -0.00137179 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$B_{12} = \frac{8.314 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times 549.7 \text{ K}}{4413100 \text{ Pa}} (-0.7237 + 0.465 \times -0.8034) = -0.00113563 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$\delta_{12} = 2 \times (-0.00113563) - (-0.00078083) - (-0.00137179) = -0.00011864 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

Finalmente aplicando la ecuación 8.18 y 8.19

$$\hat{\phi}_1 = \exp \left(\frac{101325 Pa}{8.314 \frac{Pa \cdot m^3}{mol \cdot K} \times 366.65 K} \left(-0.00078083 \frac{m^3}{mol} + (1 - 0.4519)^2 \right. \right. \\ \left. \left. \times -0.00011864 \frac{m^3}{mol} \right) \right) = 0.9755$$

$$\hat{\phi}_1 = \exp \left(\frac{101325 Pa}{8.314 \frac{Pa \cdot m^3}{mol \cdot K} \times 366.65 K} \left(-0.00137179 \frac{m^3}{mol} + (0.4519)^2 \right. \right. \\ \left. \left. \times -0.00011864 \frac{m^3}{mol} \right) \right) = 0.9562$$

En la tabla 10.4 se muestran los resultados del cálculo de coeficientes de fugacidad para todas las corridas.

Coeficientes de actividad experimentales:

Presiones de vapor: Se utiliza la ecuación modificada de Antoine:

$$\log P^{sat} (mmHg) = A - \frac{B}{C + T(^{\circ}C)}$$

donde:

Constantes	Propan-2-ol	Tolueno
A	8.11778	6.95805
B	1580.92	1346.773
C	219.61	219.693

Fuente: Principios Elementales de los Procesos Químicos, Felder.

Para los datos de la segunda corrida:

$$T = 366.65 \text{ K}$$

$$x_1 = 0.1177$$

$$y_1 = 0.4519$$

$$P_1^{sat} = \exp\left(8.11778 - \frac{1580.92}{219.61 + (366.65 - 273.15)}\right) = 1171.4 \text{ mmHg}$$

$$= 156.174 \text{ kPa}$$

$$P_2^{sat} = \exp\left(6.95805 - \frac{1346.773}{219.693 + (366.65 - 273.15)}\right) = 454.9 \text{ mmHg} = 60.648 \text{ kPa}$$

Cálculo de los coeficientes de actividad experimentales:

$$\gamma_1 = \frac{0.4519 \times 0.9755 \times 101.325 \text{ kPa}}{0.1177 \times 156.175 \text{ kPa}} = 2.430$$

$$\gamma_2 = \frac{(1 - 0.4519) \times 0.9562 \times 101.325 \text{ kPa}}{(1 - 0.1177) \times 60.648 \text{ kPa}} = 0.9924$$

Para todos los casos, los coeficientes de actividad calculados son mostrados en la tabla 10.8

Consistencia Termodinámica de Redlich-Kister:

Para el cálculo de áreas, se ajustaron los datos de la figura 10.5 a una función matemática con un alto índice de correlación con la finalidad de obtener el valor del área mediante integración. Cada lado del área se ajustó con sendas ecuaciones polinómicas. Tomando el modelo Virial en la fase vapor se tiene:

$$\text{Ecuación del área positiva: } y = 0.7304x^2 - 2.9776x + 1.2362 \quad R^2 = 1.0000$$

$$\text{Ecuación del área negativa: } y = -0.0415x^2 - 2.2763x + 1.0707 \quad R^2 = 0.9984$$

Evaluando las raíces de ambas expresiones para evaluar el punto de intersección con el eje X:

```
>> roots([.7304 -2.9776 1.2362])

ans =

    3.607511043762909
    0.469159273871263

>> roots([-0.0415 -2.2763 1.0707])

ans =

   -55.317005099975304
    0.466402690336746
```

Entonces, la intersección con el eje X será:

$$xi = \frac{0.4664 + 0.4691}{2} = 0.4678$$

Calculando el área superior:

$$A^+ = \int_0^{0.4678} (0.7304x^2 - 2.9776x + 1.2362)dx = 0.2772$$

Calculando el área inferior:

$$A^- = \int_{0.4678}^1 (-0.0415x^2 - 2.2763x + 1.0707)dx = -0.3318$$

Finalmente se calcula el parámetro de consistencia de Redlich-Kister:

$$D = \frac{|0.2772| - |-0.3318|}{|0.2772| + |-0.3318|} \times 100 = 8.95$$

Criterio de consistencia de Herington:

$$J = 150 \frac{T_{max} - T_{min}}{T_{min}}$$

En la investigación:

$$T_{min} = 354.40 \text{ K} \quad \text{y} \quad T_{max} = 383.78 \text{ K}$$

$$J = 150 \frac{383.78K - 354.40K}{354.40 K} = 12.43$$

Finalmente se calcula el parámetro de consistencia de Herington:

$$D = |8.95 - 12.43| = 3.48$$

Consistencia Termodinámica de Wisniak:

Se muestran algunos datos termodinámicos de las sustancias:

Sustancia	Entalpía de Vaporización (kJ/mol)	Temperatura de Ebullición normal	Entropía de Vaporización (kJ/mol.k)
Tolueno	33.18	383.78	0.0864
Propan-2-ol	39.85	355.35	0.1121

Fuente: Principios Elementales de los Procesos Químicos, Felder.

Como este método de evaluación de consistencia termodinámica es puntual, se evaluarán los datos de la segunda corrida:

$$T = 366.65 \text{ K}$$

$$x_1 = 0.1177$$

$$y_1 = 0.4519$$

$$G^E = 8.314 \frac{J}{mol.K} \times 366.65K \times (0.1177 \times \ln(2.430) + (1 - 0.1177) \times \ln(0.992))$$

$$= \frac{427 J}{mol}$$

$$\Delta s = 0.1177 \times \frac{0.1121 kJ}{mol.K} + (1 - 0.1177) \times \frac{0.0864 kJ}{mol.K} = 0.08948 \frac{kJ}{mol.K}$$

$$w = 0.1177 \times \ln\left(\frac{0.4519}{0.1177}\right) + (1 - 0.1177) \times \ln\left(\frac{1 - 0.4519}{1 - 0.1177}\right) = -0.2617$$

$$L = \frac{355.35K \times 0.1177 \times 0.1121 \frac{kJ}{mol.K} + 383.78K \times (1 - 0.1177) \times \frac{0.0864 kJ}{mol.K}}{0.08948 \frac{kJ}{mol.K}} - 366.65K = 12.9362 \text{ K}$$

$$W = \frac{\frac{0.427 \text{ kJ}}{\text{mol}}}{0.08948 \frac{\text{kJ}}{\text{mol.K}}} - \frac{0.008314 \frac{\text{kJ}}{\text{mol.K}} \times 366.65 \text{ K} \times -0.2617}{0.08948 \frac{\text{kJ}}{\text{mol.K}}} = 13.6925 \text{ K}$$

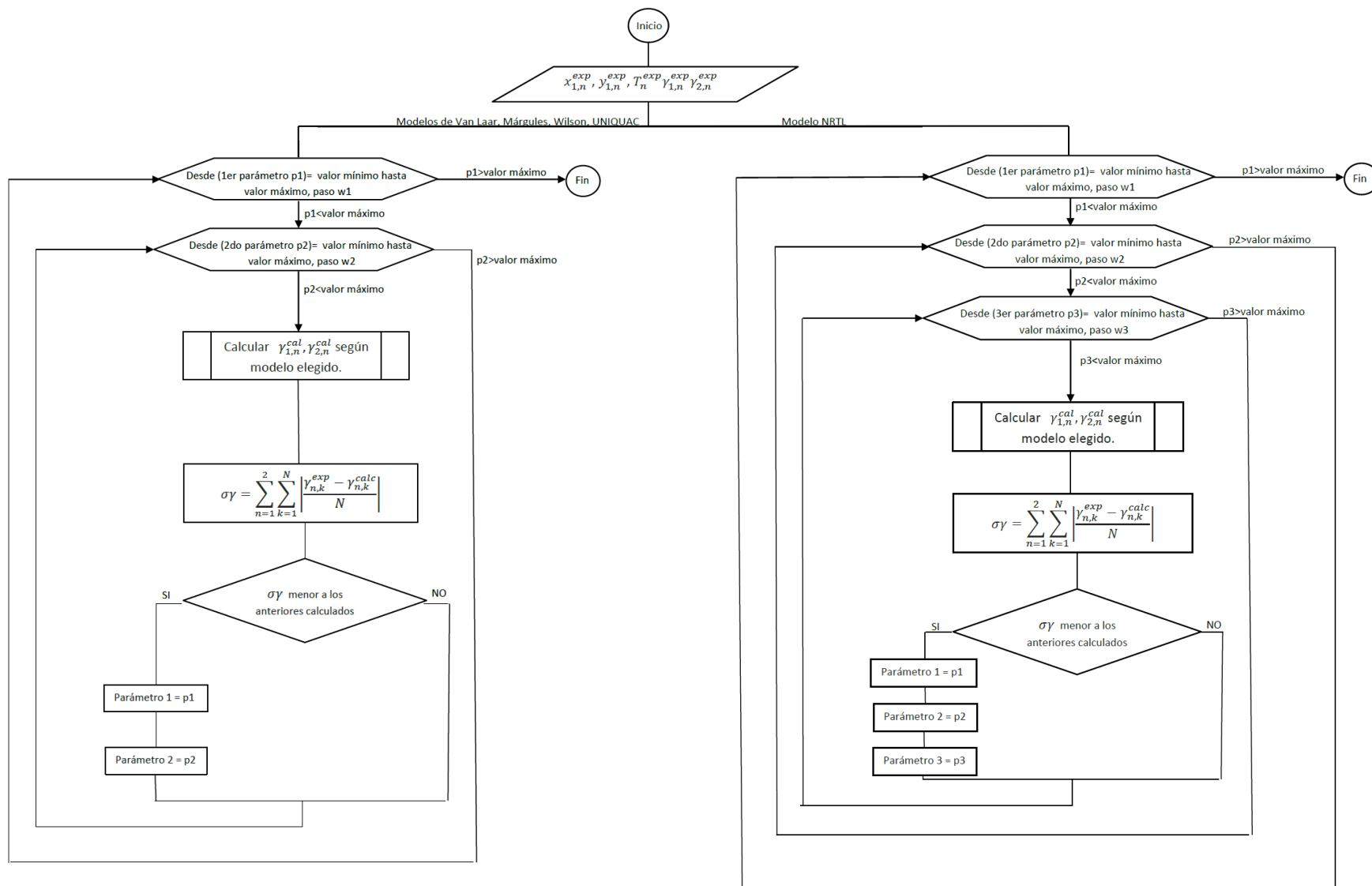
$$\frac{L}{W} = \frac{12.9362 \text{ K}}{13.6925 \text{ K}} = 0.9448$$

Finalmente se calcula el parámetro de consistencia de Wisniak:

$$D = 100 \left| \frac{12.9362 - 13.6925}{12.9362 + 13.6925} \right| = 2.84$$

Reducción de datos:

Se ha desarrollado una aplicación en Matlab para obtener los valores de los parámetros de interacción binaria para un determinado modelo en la fase líquida y vapor. Esta aplicación tiene como finalidad seleccionar los valores de los parámetros de interacción binaria que minimicen las diferencias entre el coeficiente de actividad experimental y propuesto por el modelo. A continuación se muestra el diagrama de flujo del algoritmo utilizado:



Para el modelo Viral en la fase vapor y Wilson en la fase líquida, se suponen los parámetros 1 y 2:

Suponiendo:

Parámetro 1 : $a_{21} = 3788 \text{ J/mol}$

Parámetro 2: $a_{21} = 847 \text{ J/mol}$

Se desea calcular el factor de optimización para estos parámetros de interacción binaria propuestos, para compararlo con los datos de la segunda corrida:

$x_1 = 0.1177$ ($x_2 = 0.8823$)

P sistema = 101.325 kPa

Se supone una temperatura: T supuesta = 353.15 K

Luego de ello, se procede a calcular los volúmenes molares (utilizando la ecuación de Rackett), los coeficientes de actividad y la presión total del sistema:

$$V_{isop} = \frac{220 \text{ cm}^3}{\text{mol}} \times 0.248 \left(1 - \frac{353.15 \text{ K}}{508.8 \text{ K}} \right)^{0.2857} = \frac{81.418 \text{ cm}^3}{\text{mol}}$$

$$V_{tol} = \frac{316 \text{ cm}^3}{\text{mol}} \times 0.264 \left(1 - \frac{353.15 \text{ K}}{593.9 \text{ K}} \right)^{0.2857} = \frac{112.93 \text{ cm}^3}{\text{mol}}$$

$$A_{12} = \frac{\frac{112.93 \text{ cm}^3}{\text{mol}}}{\frac{81.418 \text{ cm}^3}{\text{mol}}} \exp \left(\frac{-3788 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times 353.15 \text{ K}} \right) = 0.3818$$

$$A_{12} = \frac{\frac{81.418 \text{ cm}^3}{\text{mol}}}{\frac{112.93 \text{ cm}^3}{\text{mol}}} \exp \left(\frac{-847 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times 353.15 \text{ K}} \right) = 0.5403$$

$$\ln \gamma_1 = -\ln(0.1177 + 0.8823 \times 0.3818) + 0.8823 \left(\frac{0.3818}{0.1177 + 0.8823 \times 0.3818} - \frac{0.5403}{0.8823 + 0.1177 \times 0.5403} \right)$$

$$\gamma_1 = 2.789$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(0.8823 + 0.1177 \times 0.5403) - 0.1177 \left(\frac{0.3818}{0.1177 + 0.8823 \times 0.3818} - \frac{0.5403}{0.8823 + 0.1177 \times 0.5403} \right)$$

$$\gamma_2 = 1.024$$

$$P_1^{sat} = \exp \left(8.11778 - \frac{1580.92}{219.61 + (353.15 - 273.15)} \right) = 693.7 \text{ mmHg} = 92.486 \text{ kPa}$$

$$P_2^{sat} = \exp \left(6.95805 - \frac{1346.773}{219.693 + (353.15 - 273.15)} \right) = 291.2 \text{ mmHg} = 38.823 \text{ kPa}$$

En estas primeras iteraciones asumiremos que la fase vapor es ideal:

$$y_1 = \frac{0.1177 \times 92.486 \text{ kPa} \times 2.789}{101.325 \text{ kPa}} = 0.2997$$

$$P^{calc} = 0.1177 \times 92.486 \text{ kPa} \times 2.789 + 0.8823 \times 38.823 \text{ kPa} \times 1.024 = 65.435 \text{ kPa}$$

Como $P^{calc} \neq 101.325 \text{ kPa}$, la temperatura supuesta no es la correcta; luego de varias iteraciones, la temperatura es:

$$T = 363.68 \text{ K} \quad y \quad y_1 = 0.4412, \quad P^{sat1} = 145.086 \text{ kPa}, \quad P^{sat2} = 56.959 \text{ kPa} \quad \gamma_1 = 2.407$$

$$\gamma_2 = 0.9886$$

Sin embargo esta temperatura sería la correcta si la fase vapor fuese ideal, por ello es necesario calcular el coeficiente de fugacidad asumiendo con la temperatura y composición en la fase vapor calculadas anteriormente:

$$\varphi_1 = 0.9753$$

$$\varphi_2 = 0.9559$$

Al calcular estos coeficientes de fugacidad, la presión total calculada sería de la siguiente manera:

$$p^{\text{calc}} = \frac{0.1177 \times 145.086 \text{ kPa} \times 2.407 + 0.8823 \times 56.959 \text{ kPa} \times 0.9886}{0.9753 \times 0.4412 + 0.9559 \times (1 - 0.4412)} = 90.786 \text{ kPa}$$

Como la presión calculada es distinta que la experimental, se sigue iterando tanteando una temperatura que satisfaga esta igualdad. Para este punto se tiene finalmente que la temperatura es:

$$T \text{ calculada} = 364.66 \text{ K} , \quad y_1 = 0.4692 , \quad \gamma_1 = 2.716 , \quad \gamma_2 = 1.023$$

Luego, para los doce puntos binarios trabajados se tiene:

Fracción molar, x1	γ_1^{exp}	γ_1^{cal}	$ \gamma_1^{\text{exp}} - \gamma_1^{\text{cal}} $	γ_2^{exp}	γ_1^{cal}	$ \gamma_2^{\text{exp}} - \gamma_2^{\text{cal}} $
0.1177	2.430	2.716	0.286	0.992	1.0233	0.031
0.3054	1.706	1.793	0.087	1.147	1.1469	0.000
0.3870	1.501	1.564	0.063	1.241	1.2342	0.007
0.4645	1.356	1.402	0.046	1.340	1.3395	0.001
0.5759	1.193	1.235	0.042	1.561	1.5388	0.022
0.6868	1.097	1.123	0.026	1.822	1.8130	0.009
0.7978	1.024	1.050	0.027	2.228	2.1993	0.029
0.8374	1.010	1.033	0.023	2.397	2.3747	0.023
0.8946	0.991	1.014	0.023	2.644	2.6743	0.030
0.9293	0.983	1.006	0.023	2.835	2.8883	0.053
0.9303	0.981	1.006	0.025	2.897	2.8949	0.002
0.9494	0.975	1.003	0.028	3.107	3.0255	0.081

De la tabla anterior se tiene:

$$\sum \frac{|\gamma_1^{\text{exp}} - \gamma_1^{\text{calc}}|}{N}$$

$$= \frac{0.286 + 0.087 + 0.063 + 0.046 + 0.042 + 0.026 + 0.027 + 0.023 + 0.023 + 0.023 + 0.025 + 0.028}{12}$$

$$= 0.0582$$

$$\sum \frac{|\gamma_2^{\text{exp}} - \gamma_2^{\text{calc}}|}{N}$$

$$= \frac{0.031 + 0.000 + 0.007 + 0.001 + 0.022 + 0.009 + 0.029 + 0.023 + 0.030 + 0.053 + 0.002 + 0.081}{12}$$

$$= 0.0239$$

Finalmente el valor de la función objetivo a minimizar es la siguiente:

$$FO = 0.0582 + 0.0239 = 0.0822$$

Se evaluó el valor de la función objetivo para un distinto rango prudente de variación de los parámetros de interacción binaria basados en la literatura. Para el caso de la ecuación de Wilson, estos rangos fueron:

a_{12} desde -10000 J/mol hasta 10000 J/mol con un punto de paso de 1 J/mol .

a_{21} desde -10000 J/mol hasta 10000 J/mol con un punto de paso de 1 J/mol.

Cada par de valores asumidos de los parámetros de interacción binaria da como resultado un valor de la función objetivo, de los cuales, se eligen los parámetros de interacción binaria que den el menor valor de la función objetivo. Gráficamente puede verse de la siguiente manera:

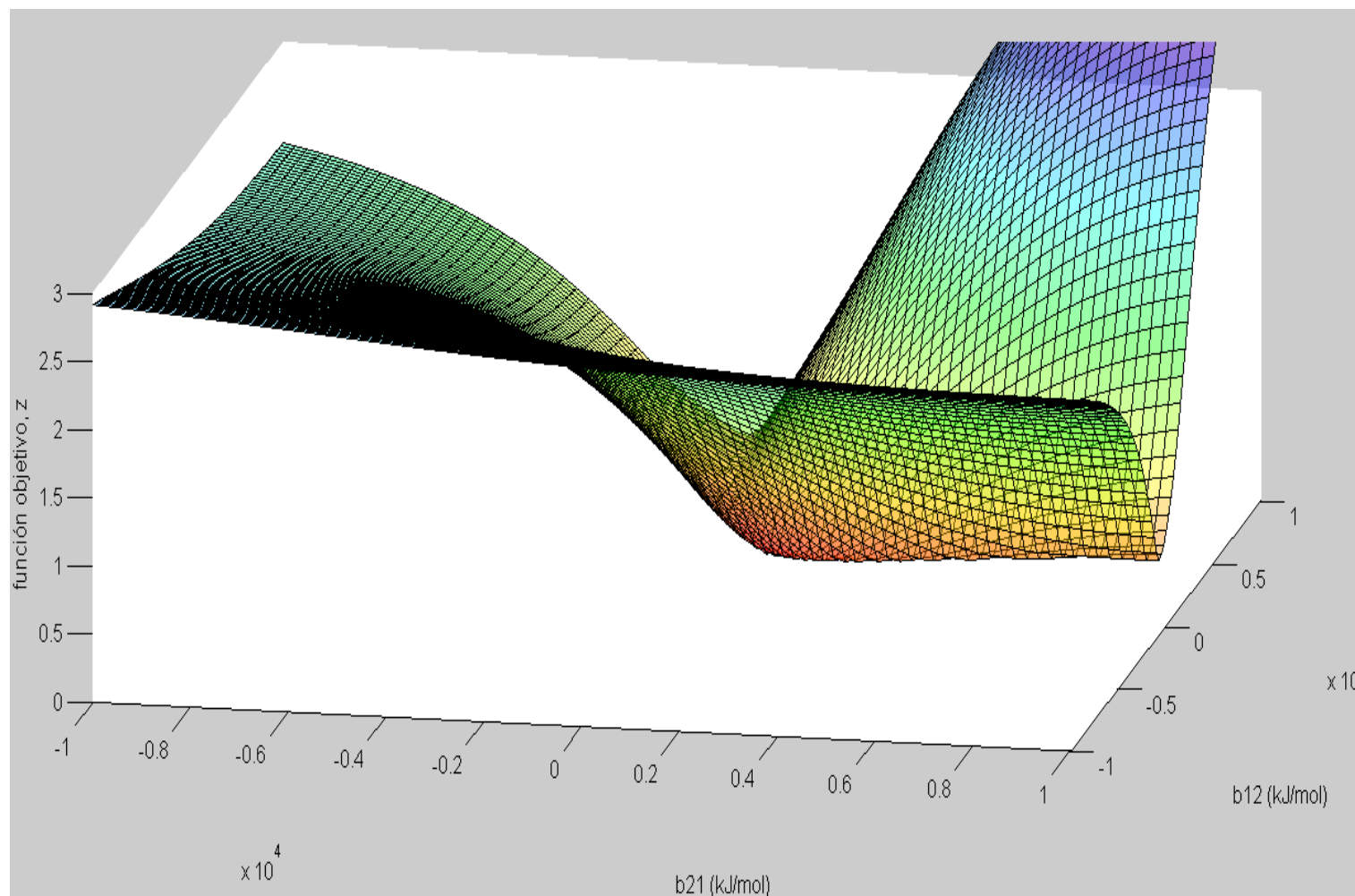


Figura 12.6: Evaluación de los parámetros de interacción binaria para el modelo Virial-Wilson. Rangos altos.

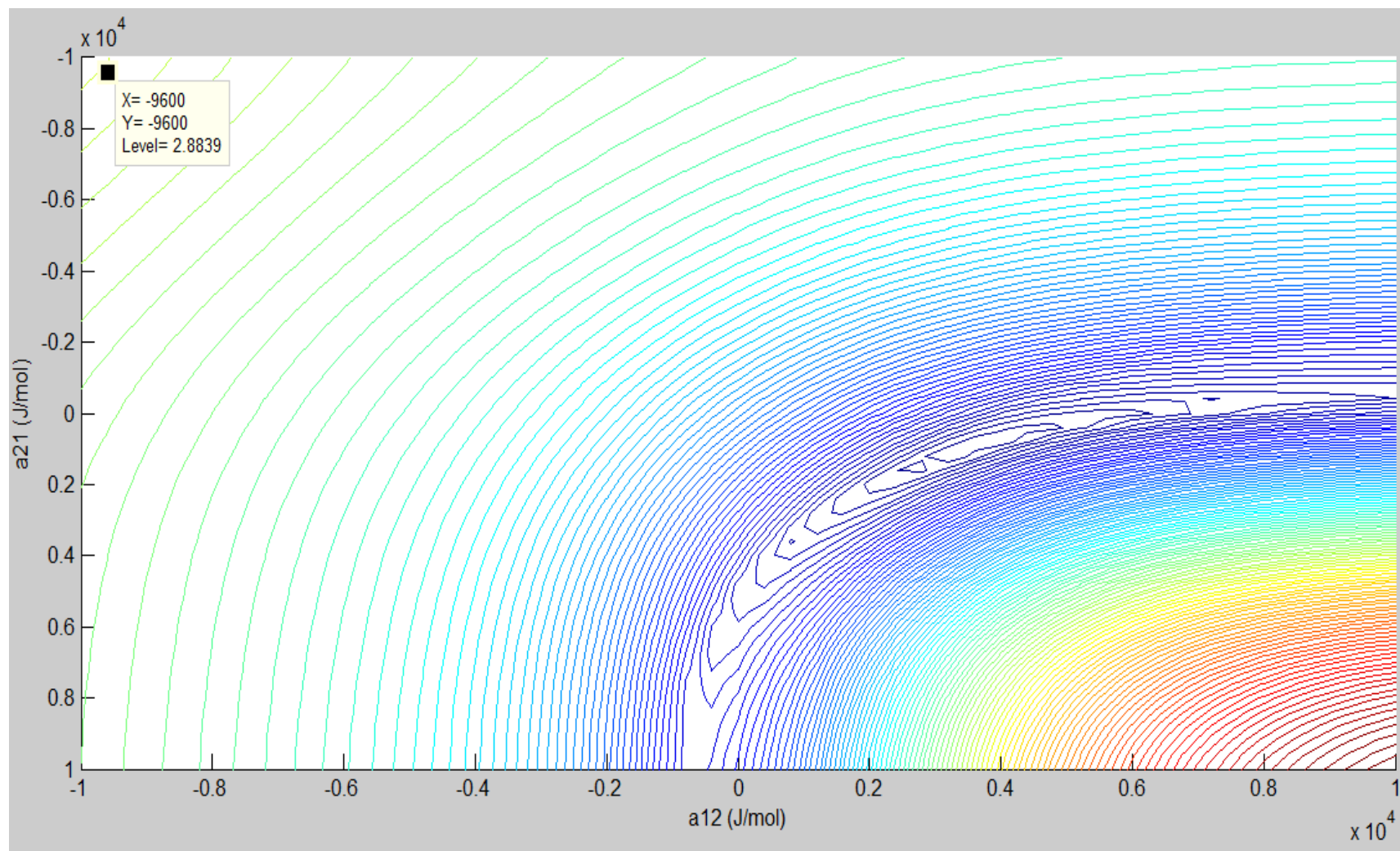


Figura 12.7: Evaluación de los parámetros de interacción binaria para el modelo Virial-Wilson (Curvas de nivel). Rangos altos.

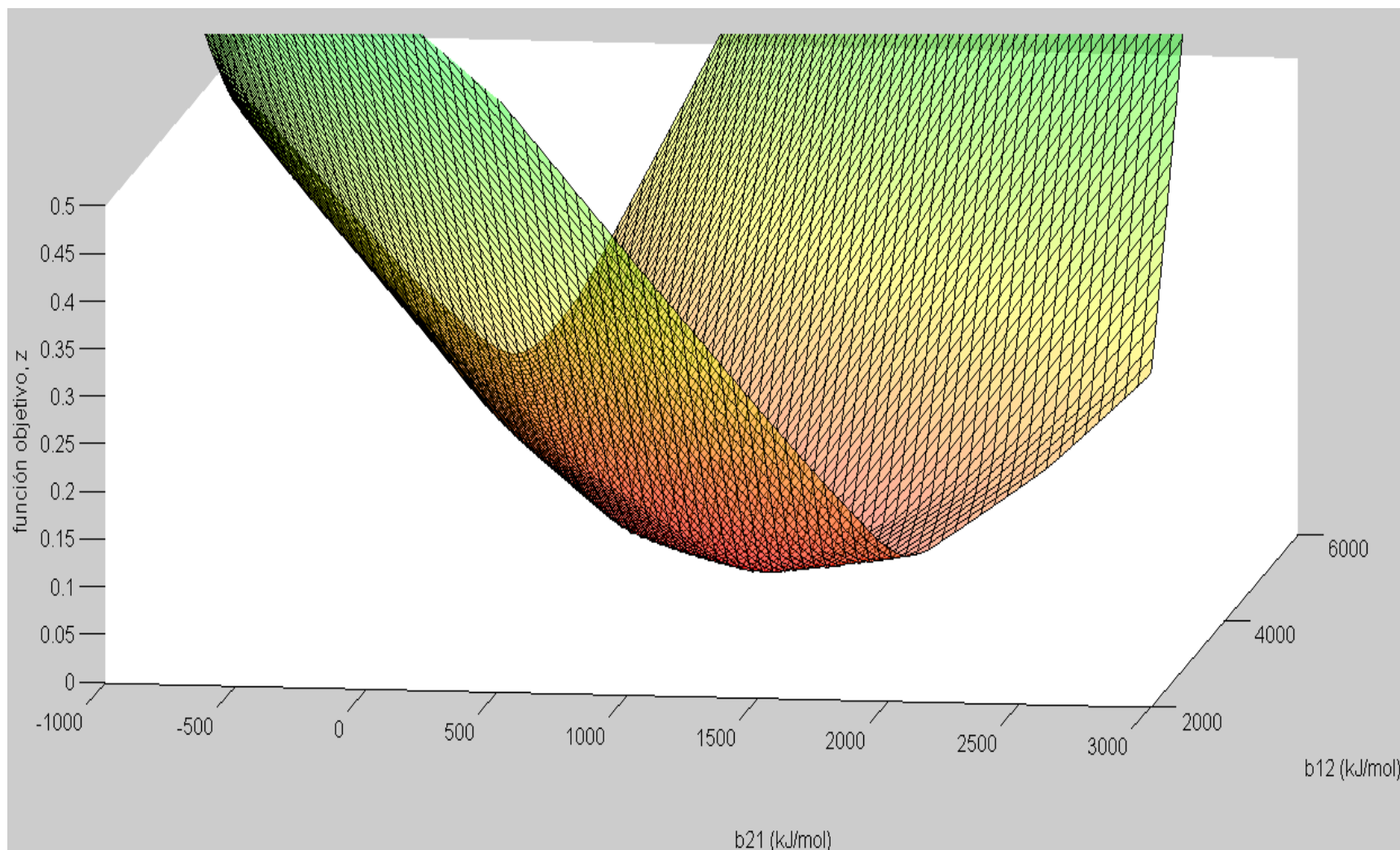


Figura 12.8: Evaluación de los parámetros de interacción binaria para el modelo Virial-Wilson. Rangos intermedios.

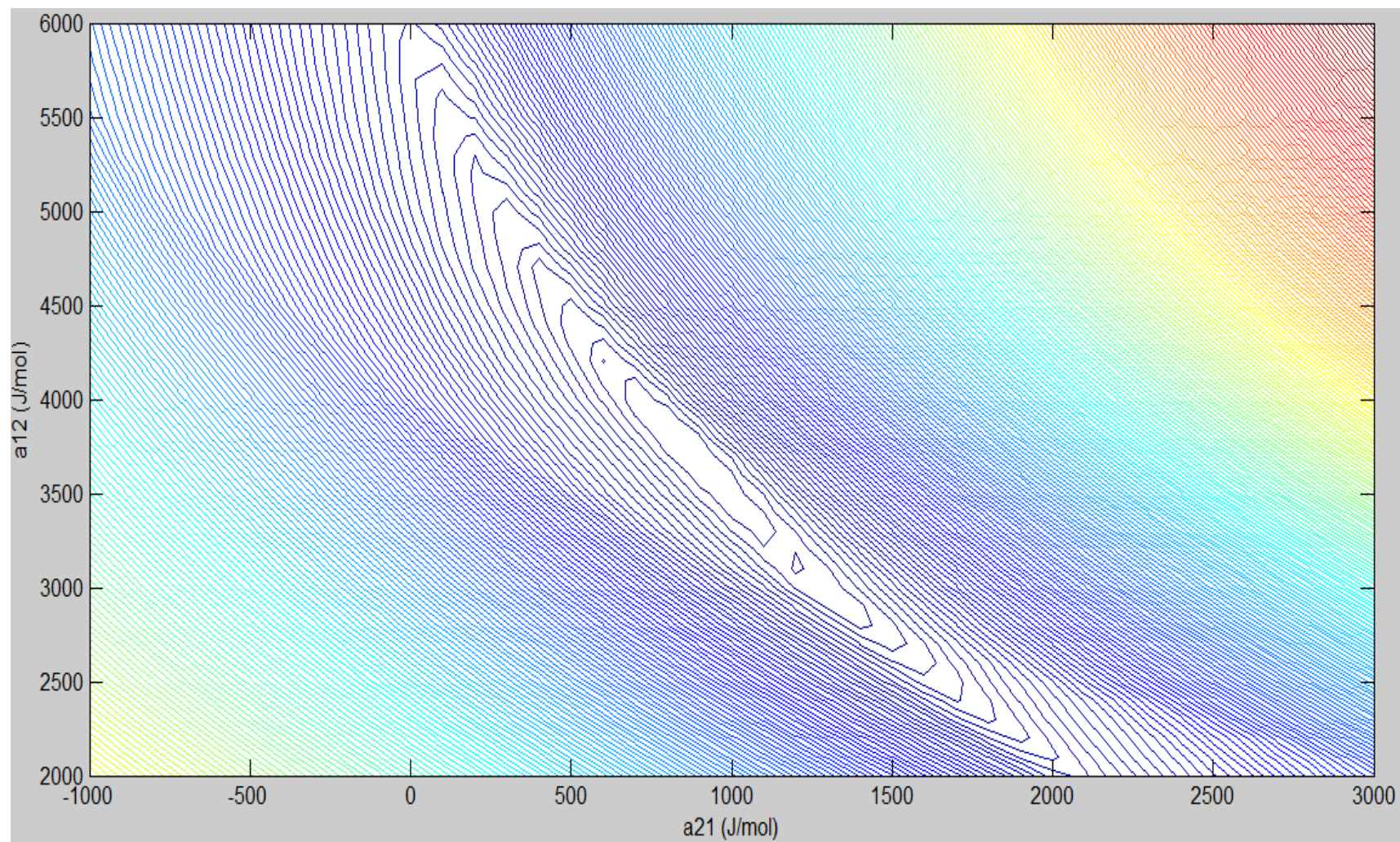


Figura 12.9: Evaluación de los parámetros de interacción binaria para el modelo Virial-Wilson (Curvas de Nivel). Rangos intermedios.

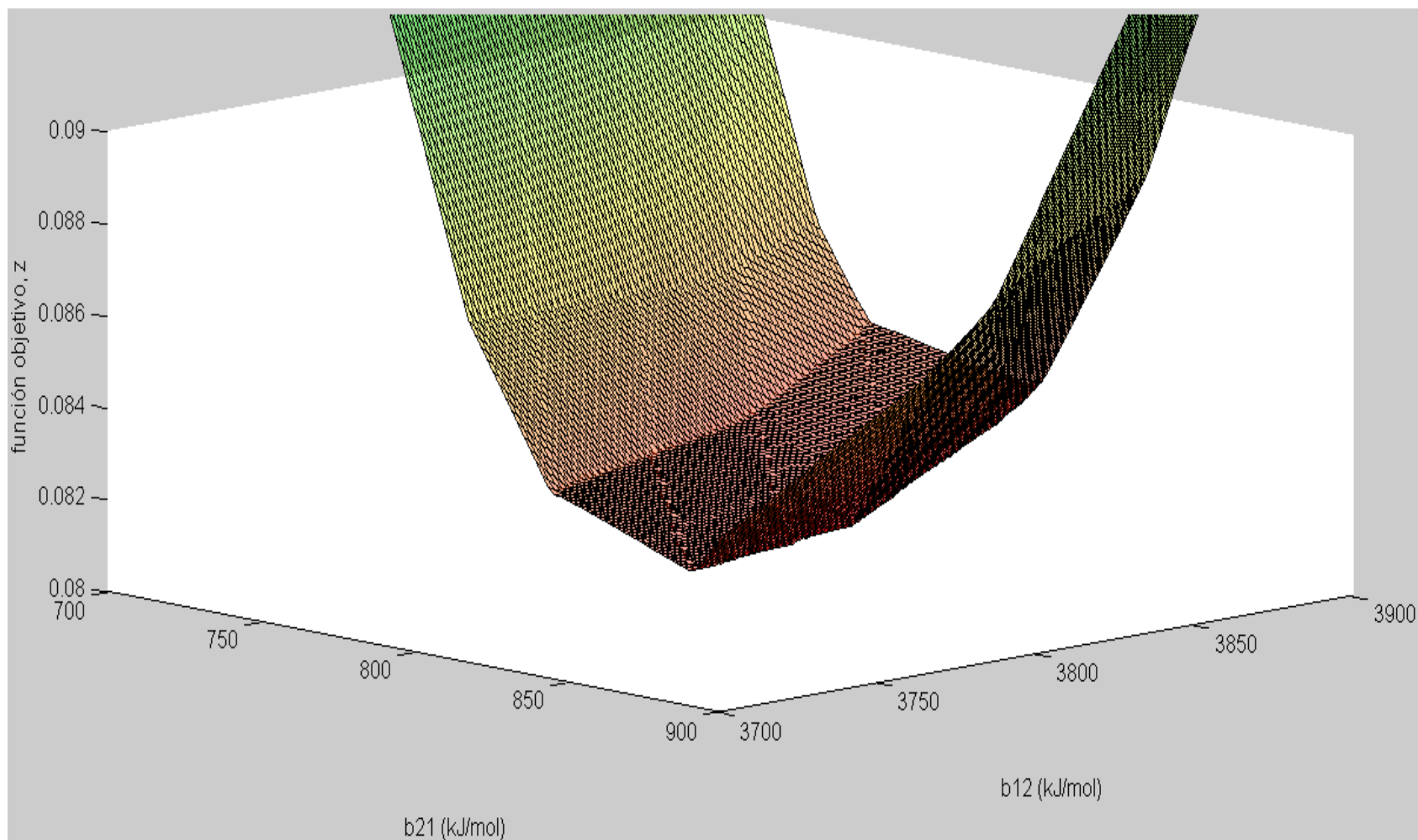


Figura 12.10: Evaluación de los parámetros de interacción binaria para el modelo Virial-Wilson. Rangos bajos.

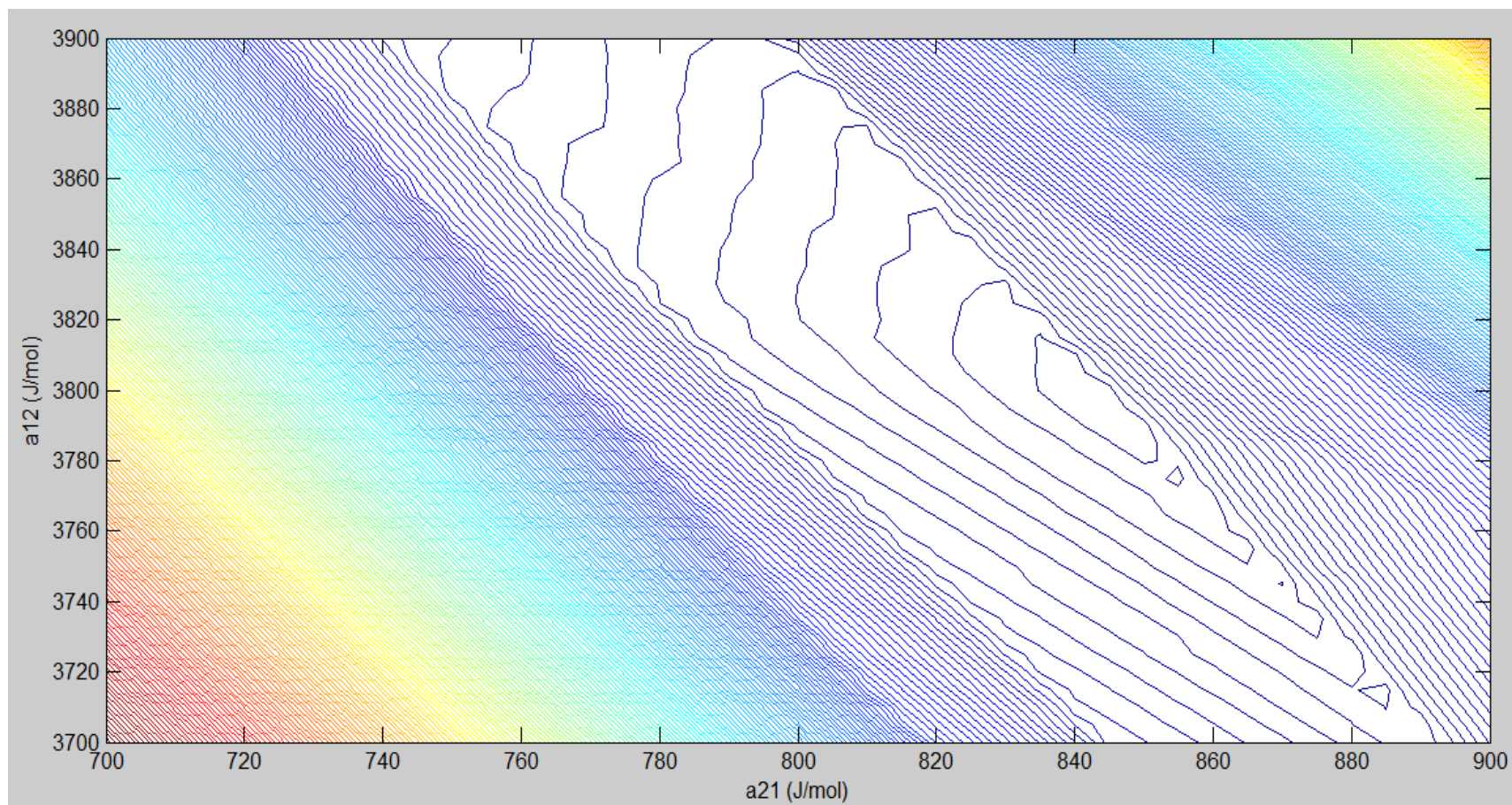


Figura 12.11: Evaluación de los parámetros de interacción binaria para el modelo Virial-Wilson (Curvas de nivel). Rangos bajos.

Se procede de manera similar para todos los modelos y con los datos de los distintos autores evaluados.

Medición de Densidades de los productos puros:

Para el Propan-2-ol

Masa del picnómetro: 31.2353g

Corrida	Masa de picnómetro + agua (g)	Masa de agua (g)	Masa de picnómetro + propan-2- ol (g)	Masa de propan-2- ol (g)
1	41.0648	9.8295	38.9344	7.6991
2	41.0631	9.8278	38.9344	7.6991
3	41.0642	9.8289	38.9337	7.6984
4	41.0651	9.8298	38.9342	7.6989
Promedio	41.0643	9.829	38.9341	7.6988
Desviación estándar	0.0009	0.0009	0.0003	0.0003

Cálculo de la densidad del propan-2-ol:

$$\rho_{\text{propan-2-ol}} = \rho_{\text{agua}} \frac{m_{\text{propan-2-ol}}}{m_{\text{agua}}}$$

$$\rho_{\text{propan-2-ol}} = 0.99705 \text{ g/mL} \times \frac{7.6988\text{g}}{9.8290\text{g}}$$

$$\rho_{\text{propan-2-ol}} = 0.78097 \text{ g/mL}$$

:

Para el Tolueno:

Masa del picnómetro: 31.2353g

Corrida	Masa de picnómetro + agua (g)	Masa de agua (g)	Masa de picnómetro + propan-2- ol (g)	Masa de propan-2- ol (g)
1	41.0648	9.8295	39.7323	8.49700
2	41.0631	9.8278	39.7328	8.49750
3	41.0642	9.8289	39.7332	8.49790
Promedio	41.0643	9.829	39.73277	8.49747
Desviación estándar	0.0009	0.0009	0.0005	0.00045

Cálculo de la densidad del tolueno:

$$\rho_{\text{tolueno}} = \rho_{\text{agua}} \frac{m_{\text{tolueno}}}{m_{\text{agua}}}$$

$$\rho_{\text{propan-2-ol}} = 0.99705 \text{ g/mL} \times \frac{8.49747\text{g}}{9.8290\text{g}}$$

$$\rho_{\text{propan-2-ol}} = 0.86198 \text{ g/mL}$$

12.4 Ecuaciones y Propiedades Físicas de los Compuestos Utilizados.

COMPONENTES DEL SISTEMA: (1) PROPAN-2-OL

(2) TOLUENO

PROPIEDADES DE LOS COMPONENTES PUROS

Nro	PESO	TC	PC	VC	VSTR	ZRA	RD	DM
Comp.	MOLEC.	(K)	(BAR)	(CC/MOL)	(CC/MOL)		A	D
(1)	60.090	508.32	47.64	220.4	216.0	.2540	2.726	1.66 -.43
(2)	92.130	591.79	41.09	316.0	312.0	.2646	3.443	.36 1.83

CONSTANTES PARA ECUACION DE FUGACIDAD DE REFERENCIA PRESION CERO, FD

$\ln (FD) = C1 + C2/T + C3 \cdot T + C4 \cdot \ln(T) + C5 \cdot T^2$ (T en K y FD en bar absoluto)

Componente (1)	C1	C2	C3
	-.919610000000000E+03	.152500000000000E+05	-.461900000000000E+00
	C4	C5	
	.173150000000000E+03	.189220000000000E-03	
Componente (2)	C1	C2	C3
	.208990000000000E+02	-.579020000000000E+04	-.207410000000000E-01
	C4	C5	
	.714400000000000E-01	.115100000000000E-04	

Donde:

C1,C2,C3,C4,C5 Coeficientes de la ecuación de fugacidad, FD

DM Momento dipolar, Debyes

PC Presión crítica del componente puro, Bar

RD Radio promedio de giro, Angstrom

TC Temperatura crítica del componente puro, Kelvin

VC Volumen crítico, cc/mol

VLIQ Volumen molar del liquido, cc/mol

VSTR Parámetro característico de volumen de O'Connell , cc/mol

ZRA Parámetro de Racket para la correlación de volumen molar de líquido saturado

DATOS EXPERIMENTALES DE EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR

No	P (MM)	T (C)	X1	X2	Y1	Y2
1	760.00	93.50	.1177	.8823	.4519	.5481
2	760.00	85.65	.3054	.6946	.6124	.3876
3	760.00	84.26	.3870	.6130	.6465	.3535
4	760.00	83.34	.4645	.5355	.6765	.3235
5	760.00	82.40	.5759	.4241	.7109	.2891
6	760.00	81.64	.6868	.3132	.7571	.2429
7	760.00	81.33	.7978	.2022	.8103	.1897
8	760.00	81.25	.8374	.1626	.8364	.1636
9	760.00	81.42	.8946	.1054	.8825	.1175
10	760.00	81.57	.9293	.0707	.9150	.0850
11	760.00	81.57	.9303	.0697	.9143	.0857
12	760.00	81.72	.9494	.0506	.9331	.0669

DESVIACION ESTANDAR

	P	T	x	y
1	.10	.10	.0010	.0050
2	.10	.10	.0010	.0050
3	.10	.10	.0010	.0050
4	.10	.10	.0010	.0050
5	.10	.10	.0010	.0050
6	.10	.10	.0010	.0050
7	.10	.10	.0010	.0050
8	.10	.10	.0010	.0050
9	.10	.10	.0010	.0050
10	.10	.10	.0010	.0050
11	.10	.10	.0010	.0050
12	.10	.10	.0010	.0050

PARAMETROS INICIALES

$$P(1) = 800.000$$

$$P(2) = 900.000$$

RESUMEN DE LA REGRESION:

11 ITERACIONES REQUERIDAS

LA SUMA DE LOS CUADRADOS DE LOS RESIDUALES PONDERADOS ES= 117.80

Y, LA VARIANZA ESTIMADA ES= 11.780

PARAMETROS Y SU DESVIACION ESTANDAR ESTIMADA CORRESPONDIENTES

$$P1 = 783.9136 \pm 48.4668$$

$$P2 = 263.0763 \pm 44.9439$$

MATRIZ DE COVARIANZA

$$\begin{matrix} 2349.0 & -2042.4 \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} -2040.2 & 2020.0 \end{matrix}$$

MATRIZ DE CORRELACION DE COEFICIENTES

$$\begin{matrix} 1.0000 & -.93762 \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} -.93659 & 1.0000 \end{matrix}$$